



Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra analytické chemie a zkoušení materiálů

Studium a vývoj směsných bentonitových pojiv

Disertační práce

Ing. Jaroslav BEŇO

Obor PSG: Chemická metalurgie
Školitel: doc. Ing. Petr Praus, PhD

Ostrava, 2010

ANOTACE

Technologie bentonitem pojených formovacích směsí zastává ve slévárenské technologii výroby odlitků výsadní postavení. Tento druh pojiv patří mezi pojiva I. generace (pojivové vlastnosti jsou dány různými fyzikálními silami) a představuje ekonomicky výhodný, technologicky nenáročný systém pro výrobu a jader a umožňuje formování na syrovo (do 5 % vody). Odhaduje se, že přibližně 70 až 80 % světové produkce odlitků z grafitizujících slitin

Za účelem dosažení povrchově kvalitních odlitků se do bentonitových formovacích směsí přidávají nosiče pyrolýzního uhlíku (PC), zejména uhlíkaté materiály. Běžnou uhlíkatou přísadu představuje černé uhlí. Během tuhnutí odlitku probíhá ve formě řada fyzikálně – chemických dějů. V důsledku pyrolýzy nosiče PC vzniká řada technologicky významných pevných pyrolýzních produktů (semikoks, pyrolýzní uhlík – PC). Druhá skupina produktů je představována plyny, které mají negativní vliv na životní prostředí a hygienické podmínky výroby odlitků (plynné těkavé sloučeniny – volatile organic compounds = VOC, BTEX – suma benzen-toluen-ethylbenzen-xyleny).

S rostoucími nároky na „ekologickou průmyslovou výrobu“ rostou snahy o snížení znečištění ovzduší. Existuje dva možné způsoby řešení této situace.

První přístup je reprezentován částečnou nebo úplnou substitucí původních nosičů PC (černé uhlí) za materiály o specifických fyzikálně – chemických vlastnostech. Druhou množností je vývoj koncentrovaných nosičů PC, jejíž obsah ve směsi bude nižší. Přičemž musí být dbáno na zachování povrchové kvality odlitků a technologických vlastností směsi.

Předložená disertační práce shrnuje výzkum nových materiálů za účelem nalezení optimálních aditiv, které by mohly částečně nebo úplně nahradit původní nosiče PC (černé uhlí) jako jsou směsná bentonitová pojiva nebo koncentrované nosiče PC. Základní podmínka, která musí být splněna, je zachování povrchové kvality odlitků a technologických vlastností formovací směsi.

ANNOTATION

Privileged position in foundry technology of moulds and cores manufacturing has a bentonite binder that belongs to binders agent of I. generation (binding properties are determined by various physical forces). Using of moulding mixtures bonded with bentonite presents economically and technologically useful way of mould and core production and it allows making of moulds by “green sand” technology (up to 5 % of water). It is estimated that about 70 – 80 % of the world casting production from graphitizing ferrous alloys is manufactured in moulds made from this type of mixture.

For the purpose of obtaining the castings with high surface quality the carriers of pyrolysis carbon (PC), especially carbonaceous matters, are added into bentonite moulding mixtures. Today the most used carrier of PC is black coal (sea coal). Some physico – chemical processes can proceed in moulds in the course of solidification. Two types of products (solid and gas) arise from the thermal exposure. A very technologically important solid pyrolysis products are formed (semicoke; Pyrolysis Carbon – PC) during combustion of PC carrier (pyrolysis). Second group of products is represented by gas compounds, which have negative influence on environment and ecological conditions of casting production (Volatile Organic Compound = VOC; sum of benzene-toluene-ethylbenzene and xylene = BTEX). In addition, a presence of carbonaceous additives in waste moulding mixtures increases a cost of depositing the waste. These mixtures belong in group of dangerous wastes.

Growing emphasis on ”ecological industrial manufacture” requires a decrease of organic air pollution.

There are two possible ways of solution of this situation. The first approach can represents a partial and/or total substitution of original carriers of PC (black coal) by materials with specific physico – chemical properties. Development of concentrated carriers of PC that amount will be lower in a mould is another way of solution. Keeping of surface casting quality and technological properties of bentonite mixture must be observed.

The doctoral thesis summarizes a research of new materials in order to find optimal additives, which will be substitute the original carriers of PC (black coal) like composite bentonite binder or concentrated carrier of PC. The main aim of research is ensuring of surface quality of casting, decreasing of BTEX amount and keeping of physico – chemical properties of bentonite moulding mixture.

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou bych chtěl poděkovat všem, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. Mé díky předně patří panu panu **prof. Ing. Petru Jelínkovi, CSc., Dr.h.c.** z katedry slévárenství FMMI, VŠB – TUO. Zejména za jeho velmi vstřícný přístup, nadhled při řešení jedinečných situací, přínosné a kritické podněty, cenné zkušenosti, které jsem od něj mohl po dobu řešení této práce získávat.

Mé díky také patří mému školiteli **doc. Ing. Petru Prausovi, Ph.D** a panu **Ing. Františkovi Mikšovskému, CSc.**, za cenné připomínky a podněty , a za pomoc při řešení praktických překážek v rámci předložené DP .

Rovněž děkuji pracovníkům specializovaných pracovišť, zejména paní **doc. Ing Daniele Plaché, PhD.** za cenné analýzy vzorků pyrolýzních plynů.

Mé díky také patří kolektivu Katedry slévárenství a Katedry analytické chemie a zkoušení materiálů, FMMI, VŠB-TUO za vytvoření vhodných podmínek a za pomoc při řešení předložené disertační práce.

Jsem vděčný za spolupráci a pomoc specializovaným pracovištím VŠCHT Praha (Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší) a AV České republiky, (Ústav struktury mechaniky hornin)

OBSAH

1	ÚVOD	- 1 -
2	JEDNOTNÁ BENTONITOVÁ SMĚS (JBS)	- 3 -
2.1	Obecný náhled	- 3 -
2.2	Složení jednotné bentonitové směsi (JBS)	- 4 -
2.2.1	Ostřivo	- 4 -
2.2.2	Pojivo	- 4 -
2.2.3	Voda	- 6 -
2.2.4	Aditiva (přísady)	- 6 -
2.3	Nosiče pyrolýzního uhlíku – uhlíkatá aditiva	- 6 -
2.3.1	Teorie účinku uhlíkatých přísad	- 7 -
2.3.2	Tepelná expozice formy	- 8 -
2.3.3	Pevné produkty pyrolýzy	- 9 -
2.3.4	Plynné pyrolýzní produkty	- 10 -
2.3.5	Hodnocení přínosu uhlíkatých přísad	- 12 -
2.4	Emise bentonitových formovacích směsí	- 12 -
2.4.1	Zdroje VOCs	- 13 -
2.4.2	Vliv VOCs na životní prostředí	- 13 -
2.4.3	Vliv VOCs na lidské zdraví	- 13 -
2.4.4	Vliv VOCs na slévárenskou výrobu	- 15 -
3	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	- 17 -
4	MOŽNOSTI ŘEŠENÍ	- 18 -
4.1	Řešení současné situace (celosvětové hledisko)	- 18 -
4.1.1	Změna volby a skladby uhlíkatých přísad ve směsi	- 18 -
4.1.2	Dílčí nebo úplná substituce původních uhlíkatých aditiv	- 20 -
4.1.3	Využití přirozených procesů formy	- 20 -
4.1.4	Diferencovaná koncentrace C– aditiv (PC) v bentonitové formě	- 21 -
4.2	Řešení současné situace (v rámci DP)	- 22 -
4.3	Zdrojové suroviny	- 22 -
4.3.1	Standardní nosič PC	- 23 -
4.3.2	Grafit	- 23 -
4.3.3	L – aditivum	- 24 -
4.3.4	Antracit	- 27 -
4.3.5	Hnědé uhlí	- 27 -
4.3.6	„Mrtvý“ uhlík	- 27 -
4.3.7	Koksovitě materiály	- 28 -
4.3.8	Celulóza a její deriváty	- 28 -

4.3.9	Zeolity	- 30 -
5	LABORATORNÍ EXPERIMENTY	- 32 -
5.1	Prekurzory VOCs	- 32 -
5.2	Prekurzory lesklého uhlíku (LC)	- 34 -
5.3	Sorpční experimenty	- 36 -
5.4	Diskuze výsledků laboratorních experimentů	- 39 -
6	METODIKA POLOPROVOZNÍCH EXPERIMENTŮ	- 40 -
6.1	Stanovení mechanických vlastností JBS	- 40 -
6.2	Metoda pro stanovení objemu organických emisí JBS	- 41 -
6.2.1	Forma se zkušebním odlitkem	- 41 -
6.2.2	Sorpční odběrová aparatura	- 42 -
6.3	Metoda pro stanovení povrchové kvality odlitku	- 43 -
7	POLOPROVOZNÍ EXPERIMENTY	- 45 -
7.1	Mechanické vlastnosti bentonitových směsí	- 45 -
7.1.1	Substituce standardního nosiče PC	- 45 -
7.1.2	Náhrada lesklého uhlíku	- 46 -
7.1.3	Náhrada amorfního uhlíku	- 48 -
7.1.4	Přídavek polysacharidů	- 49 -
7.1.5	Přídavek hlinitokřemičitanů	- 50 -
7.1.6	Diskuze výsledků mechanických vlastností JBS	- 52 -
7.2	Licí experimenty	- 53 -
7.2.1	Vyhodnocení ekologických charakteristik nových pojiv	- 55 -
7.2.2	Povrchová kvalita odlitků	- 59 -
7.2.3	Souhrn výsledků licích experimentů	- 62 -
7.3	Nová uhlíkatá přísada – SIMIX 20S	- 63 -
7.3.1	Obecná charakteristika	- 63 -
7.3.2	Technologická charakteristika	- 63 -
7.3.3	Ekologická charakteristika	- 64 -
7.3.4	Jakost odlitků	- 66 -
7.3.5	Diskuze výsledků použití SIMIX 20S	- 67 -
7.4	Diskuze poloprovozních experimentů	- 68 -
8	PROVOZNÍ APLIKACE	- 70 -
8.1	SIMIX 20S	- 70 -
8.1.1	Průběh průmyslového experimentu	- 71 -
8.1.2	Povrchová kvalita odlitků	- 73 -
8.1.3	Ekologická charakteristika JBS s přísadou SIMIX 20S	- 75 -
8.1.4	Diskuze průmyslové aplikace nosiče PC SIMIX 20S	- 75 -
8.2	Keribent „Impuls“	- 77 -

8.2.1	Průběh průmyslového experimentu	- 77 -
8.2.2	Povrchová kvalita odlitků	- 79 -
8.2.3	Ekologická charakteristika	- 80 -
8.2.4	Diskuze průmyslové aplikace pojiva Keribent „Impuls“	- 82 -
9	ZÁVĚR	- 83 -
	DOPORUČENÁ LITERATURA	- 86 -
	VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST KE STUDOVANÉMU TÉMATU	- 94 -
	SEZNAM OBRÁZKŮ	- 96 -
	SEZNAM TABULEK	- 98 -

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

a	adsorbované množství	[%]
AC	obsah amorfního uhlíku	[%]
BTEX	suma org. exhalací	[ng/mg; mg/dm ³ ; mg/kg]
C ^{daf}	obsah uhlíku v hořlavině	[%]
d	průměr	[mm]
hm.d.	hmotný díl, pomocná jednotka	[-]
H ^{at} /C ^{at}	aromaticita, stupeň aromatizace	[1]
HAPs	nebezpečné látky znečišťující ovzduší	[-]
LC	obsah lesklého uhlíku	[%]
LOI	ztráta žiháním	[%]
m	hmotnost	[t; kg; g]
n	látkové množství	[mol]
NPK – P	nejvyšší přípustná koncentrace	[mg/m ³]
p	tlak	[kPa; Pa]
pH	kyselost/zásaditost prostředí	[1]
PAH	Polyaromatické uhlovodíky	[-]
PC	obsah pyrolýzní uhlíku	[%]
PEL	přípustný expoziční limit	[mg/m ³]
R _a	střední aritmetická drsnost	[μm]
R _{aMAX}	maximální hodnota střední aritmetické drsnosti	[μm]
R _{aMIN}	minimální hodnota střední aritmetické drsnosti	[μm]
R _{max}	odraznost	[%]
R ²	koeficient determinance	[1]
s	tloušťka	[mm]
S	měrný povrch	[m ² /g]
t	čas	[hod; min; s]
T	teplota	[°C]
TOC	celkový organický uhlík	[%]
UB	účinný bentonit	[%]
US EPA	Agentura pro ochranu živ. prostředí USA	[-]
V _c	celkový objem	[dm ³]
V ^{daf}	obsah hořlavých látek	[%]
V _p	parciální objem	[dm ³]
V _z	zbytkový objem	[dm ³]

VOC	Těkavé organické sloučeniny	[-]
W	vlhkost	[%]
σ	pevnost	[kPa]
σ_d	vaznost v tlaku	[kPa]
ρ	hustota	[kg/m ³ ; g/cm ³]

1 ÚVOD

V širokém spektru slévárenských pojivových systémů mají bentonitem pojené formovací směsi, i přes značnou chemizaci výroby forem i jader, výsadní postavení a dlouholetou tradici. Zejména pak pro výrobu odlitků z grafitizujících slitin železa, šedé a tvárné litiny.

Vyjma základních komponent (ostřivo, pojivo, voda) jsou bentonitové směsi obohacovány uhlíkatými materiály, tzv. nosiči pyrolýzního uhlíku (PC). Tyto nosiče jsou během tuhnutí a chladnutí odlitku spalovány za nepřístupu vzduchu (pyrolyzovány) za vzniku řady pevných produktů, které mají nezastupitelnou úlohu především při tvorbě povrchu odlitku. Plyný podíl pyrolýzy napomáhá rozpadavosti směsi, na straně druhé vzniklé plyny jsou především organické povahy, mají negativní vliv jak na ekologické a hygienické podmínky pracovního prostředí, tak i na lidské zdraví. To je v přímém kontrastu se všeobecnou snahou o dosažení „ekologicky nezatížené“ slévárenské výroby.

Navíc, i když je dosaženo snížení nákladů na výrobu finálního odlitku (snížením nákladů na čištění odlitku), vzrostou náklady na deponování odpadních směsí, jelikož přítomnost uhlíkatého materiálu ve směsi mění třídu odpadu bentonitové směsi z obyčejného (inertního) odpadu na odpad nebezpečný, jehož ukládání na skládky je z finančního hlediska náročnější (cca trojnásobně vyšší náklady).

I přes intenzivní výzkum na řadě světových pracovišt' (USA, Švédsko, Dánsko, Německo, Velká Británie) nebyl dodnes nalezen nebo vytvořen nový nosič PC, který by plnohodnotně nahradil stávající uhlíkatá aditiva (černé uhlí) při souběžném snížení ekologické a hygienické zátěže a zachování technologických kvalit jednotné bentonitové směsi (JBS). Jednou z možností je využití vysoce koncentrovaného nosiče PC, jehož dávkování ve směsi bude minimální, nebo směsných (kompozitních) bentonitových pojiv.

Jednou z možností řešení je částečná nebo úplná substituce původních uhlíkatých aditiv (černé uhlí) materiály, které při termodestrukci produkují výrazně nižší množství organických polutantů a zároveň jsou schopny kompenzovat úbytek lesklého uhlíku ve formě, který vzniká právě v důsledku snížení obsahu původních uhlíkatých přísad.

Dalším reálným krokem je využití tzv. „procesního“ uhlíku, tj. materiálu, který může na základě svých fyzikálně – chemických vlastností nahradit jednotlivé pevné pyrolýzní produkty ve formě.

Jelikož tyto materiály již nepodléhají pyrolýze, tj. nejsou zdrojem organických polutantů, odpadá v tomto případě problém se snížením koncentrací organických polutantů (BTEX) v pracovním prostředí.

Součástí nových přísad JBS mohou být také materiály anorganické povahy o specifických vlastnostech (např. sorpční kapacita), které podporují přirozené procesy probíhající ve formě během tuhnutí a chladnutí odlitku.

Nově navržené pojivové systémy musí splňovat několik základních podmínek. Je kladen důraz na snížení ekologické zátěže (pracovní prostředí, deponace odpadů) při výrobě odlitků bez povrchových vad a zachování optimálních technologických vlastností formovací směsi.

Teoretická část

2 JEDNOTNÁ BENTONITOVÁ SMĚS (JBS)

2.1 Obecný náhled

Slévárenský průmysl patří mezi odvětví, které lidstvo provází od jeho počátků. Jako takové se musí stále inovovat a přizpůsobovat lidským potřebám. I přes značný technologický rozvoj slévárenské výroby, si relativně stará technologie bentonitem pojených forem (používaná ve slévárnách cca od počátku minulého století) udržela své výsadní postavení ve slévárenské výrobě. Odhaduje se, že 70 – 80 % odlitků světové produkce je odléváno do tohoto typu směsí. I když se spíše využívá pro výrobu odlitků z grafitizujících slitin železa, z šedé a tvárné litiny, ani ocelové odlitky nejsou výjimkou (pro odlitky do hrubé hmotnosti v rozmezí 300 – 400 kg) [1,2]. Základní princip této technologie spočívá v uzavřeném oběhu směsi, která je po každém cyklu „ochuzena“ o teplem degradovaný podíl a následně „oživena“ čerstvými přísadami za účelem dosažení optimálních vlastností (např. mechanických pevností) jednotné bentonitové směsi (JBS) [3].

Hlavní příčiny velkého využití JBS jsou [1–7]:

- vysoký stupeň opětného použití v oběhu form. směsí (cca 95 – 98 %)
- vysoká a rovnoměrná jakost odlitků
- výborné technologické vlastnosti
- dostatečná vaznost a pevnost
- nenáročná příprava formovací směsi
- možnost odlévat odlitky bez předchozího sušení formy
- dostupné vstupní suroviny (nízké ekonomické náklady)
- dobré hygienické a ekologické vlastnosti (bez přídavku uhlíkatých přísad)
ve srovnání s jinými pojivy (organická pojiva)
- nenáročné deponování (bez uhlíkatých přísad se jedná o inertní odpad)

Bentonitové formovací směsi jsou náročné na řízení, zejména na regulaci vlhkosti směsi, obsah vody ovlivňuje celou řadu vlastností směsi (spěchovatelnost, mechanické pevnosti) a i sebemenší změny vlhkosti mohou výrazně ovlivnit chování celé směsi. Voda je také nezbytná k dosažení pojivových (bobtnavých) vlastností bentonitu. Povrch bentonitových forem snadno osychá, drobí se, což může být zdrojem řady slévárenských vad (zapečeniny, zálupy, nárosty) [8, 9].

Za účelem zvýšení povrchové jakosti odlitku se do JBS přidávají nosiče pyrolýzního uhlíku, zejména uhlíkaté materiály. Běžně používané uhlíkaté aditivum je černé uhlí, resp. příměsi (např. přírodní nebo umělé pryskyřice), které zvyšují obsah PC ve směsi. Při tepelné expozici směsi v důsledku tuhnutí a chladnutí odlitku dochází ke štěpení makromolekulárních látek (např. černého uhlí) za vzniku celé řady organických sloučenin, které negativně ovlivňují technologické vlastnosti JBS (pasivace bentonitu) i hygienické a ekologické podmínky slévárenské výroby (emise PAH, VOCs).

2.2 Složení jednotné bentonitové směsi (JBS)

Jednotná bentonitová směs představuje vícesložkovou polydisperzní směs, ve které je možno identifikovat následující základní komponenty: ostřivo, pojivo, voda a aditiva.

2.2.1 Ostřivo

Jako ostřivo se označuje hlavní hmotnostní podíl formovací směsi (až 98 %). Ostřivem se označuje ta část formovací směsi, která při kontaktu s vodou nevytváří plastickou hmotu. Jsou to žáruvzdorné materiály, mineralogicky velmi čisté, s velikostí částic nad 0,02 mm, který vytváří vlastní skelet formovací směsi. V praxi se využívá celá řada ostřiv. V důsledku ekonomické nenáročnosti se v naší zeměpisné šířce rozšířilo křemenné ostřivo, jehož hlavní složkou je křemen (SiO_2), jenž je obsažen také v přírodních píscích [10].

2.2.2 Pojivo

Soudržnost mezi jednotlivými částicemi ostřiva je zprostředkována pomocí pojiv. Pojiva jsou tedy materiály anorganického nebo organického původu, které v důsledku interakcí s ostřivem zajišťují soudržnost formovací směsi, resp. pojivo udává formovací směsi vaznost (plasticitu), pevnost po vysušení i za vysokých teplot a v neposlední řadě i pevnost po odlití (zbytková pevnost) [2].

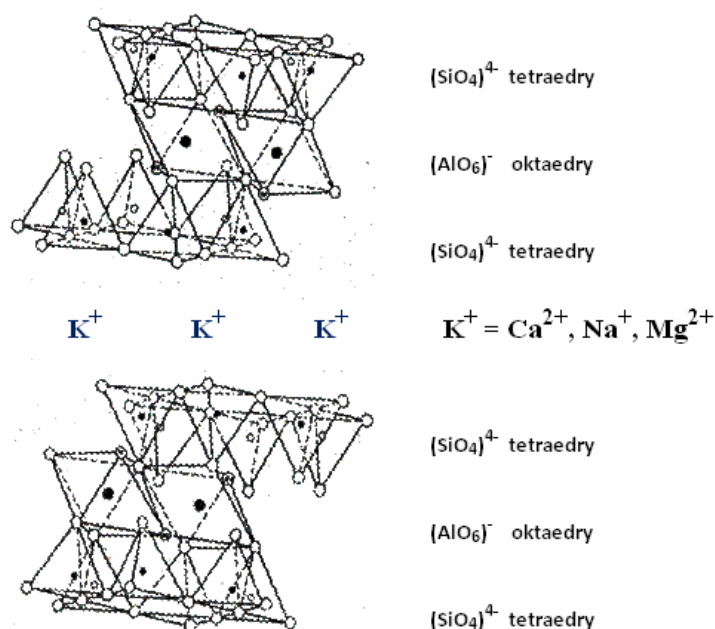
V praxi jsou rozlišována, na základě způsobu pojení i fyzikálně-chemických vlastností pojivových systémů, pojiva I. až IV. generace.

Jednotné bentonitové směsi jsou řazeny mezi směsi s pojivovými systémy I. generace, tj. s jílovými pojivy. Bentonit je hornina sopečného původu s vysokým obsahem montmorillonitu (obsah MMT nad 75 %), který udává bentonitu jeho specifické vlastnosti a umožňuje tak využití bentonitových forem na „syrovo“.

Vysoká pojivová schopnost i sorpční aktivita je dána strukturním uspořádáním montmorillonitu. MMT patří mezi třívrstvé fylosilikáty (uložení vrstev 2:1), pro které je

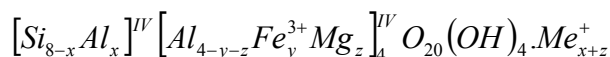
charakteristické sendvičovitého uspořádání. K síti oktaedrů (AlO_6)⁻ jsou přilehlé sítě tetraedrů (SiO_4)⁴⁻ tak, že mají společné dvě roviny kyslíkových atomů. Jedná se tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou (Obr. 1) [13]. Krystaly tohoto minerálu jsou extrémně malé (0,02 – 0,2 μm); MMT má relativně vysoký měrný povrch (600 – 800 m^2/g).

Vazby vzniklé sdílením kyslíkových atomů mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Samotné vrstvy jsou poté vázány slabými van der Waalsovými silami [11, 12]. v důsledku allotropických modifikací (substituce $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) se na povrchové vrstvě MMT objevuje negativní náboj (O^{2-}), který je kompenzován kationy (Na^+ , Ca^{2+} aj.).



Obr. 1 Struktura montmorillonitu

Všeobecný strukturní vzorec dioktaedrických smektitů, mezi které je MMT řazen, lze vyjádřit takto [14]:



- kde
- x – množství centrálních atomů Al tetraedrech
 - y – množství centrálních atomů Fe^{3+} v oktaedrech
 - z – množství centrálních atomů Mg (resp. Fe^{2+}) v oktaedrech
 - Me^+ – vyměnitelné pozice

2.2.3 Voda

Obsah vody ve formovacích směsích, zejména pro formovací směsi s jílovými pojivy, je nesmírně důležitý. V důsledku interakcí vody s jílovými částicemi dochází k adsorpci vody na povrchu jílových částic, bobtnání bentonitu, tvorbě difuzní dvojvrstvy a vzniku jílové suspenze. V okamžiku vhodné koncentrace jílu ve vodě suspenze zhoustne a zvyšuje se její vaznost.

Přítomnost volně vázané vody v bentonitových pojivech navíc umožňuje využití technologie výroby forem a jader „na syrovo“, tj. směsí s obsahem vody do 5 %, čímž se odbourává jakékoliv sušení forem. Ve srovnání s ostatními jíly používaných v pojivových systémech je spotřeba bentonitu při optimální vlhkosti poloviční (při srovnání s illitickými jíly), resp. třetinová (v případě kaolinitických jílu) [2].

2.2.4 Aditiva (přísady)

Za účelem zvýraznění různých mechanických i fyzikálně – chemických vlastností formovacích směsí (spěchovatelnosti, pevnost v kondenzační zóně vody, prodyšnost atd.) se do bentonitových směsí přidávají materiály různé povahy – aditiva (sacharidy, oxidanty, nosiče pyrolýzního uhlíku, grafit aj.).

2.3 Nosiče pyrolýzního uhlíku – uhlíkatá aditiva

Prodejnost finálního produktu – odlitku spojená s minimálními náklady na výrobu je směrodatným faktorem úspěšnosti dané slévárny na trhu. Z důvodu snahy o minimální náklady se do bentonitových směsí přidávají uhlíkatá aditiva, tzv. nosiče pyrolýzního uhlíku, které mají za úkol zajistit povrchovou jakost odlitku (snížení nákladů na čištění odlitků), jeho rozměrovou stálost, snižují množství ulpívajícího písku a napomáhají rozpadavosti (vytloukatelnosti) směsi (plyny uvolněné při pyrolýze narušují soudržnost formy) [1, 15]. Nosiče pyrolýzního uhlíku po tepelné degradaci sehrávají specifickou roli ve formě a to především na rozhraní forma – kov, kde zajišťují metalofóbní charakter formy, zabraňují penetraci kovu do formy atd. (viz kap. 2.3.1).

Ve většině případů se jedná o uhlíkaté materiály, zejména pak o černouhelnou moučku, která patří mezi nejstarší uhlíkaté přísady. V současnosti lze ve slévárnách nalézt jako aditiva také černá uhlí, která v případě nízké výtěžnosti PC jsou obohacována o umělé nebo přírodní pryskyřice, oleje, asfalty, smoly nebo v poslední době do popředí se dostávající tzv. „procesní“ uhlík, např. grafit a antracit [16, 17].

2.3.1 Teorie účinku uhlíkatých přísad

Kladný vliv přidavku uhlíkatých materiálů do bentonitových směsí je znám dlouhodobě (již od 18. století), ale mechanismus účinku uhlíkatých látek, resp. procesy, které se odehrávají ve formě a jsou nutné k zajištění tvorby povrchově jakostních odlitků, byly objasněny až v nedávné době.

Prvotní představy předpokládaly, že při vysokých teplotách, na které je forma ohřívána v důsledku tepelné expozice tuhoucím kovem, uhlíkatá přísada koksovatí za současného zvětšení objemu, čímž je snížena možnost penetrace kovu do formy (ucpává mezizrnné prostory) a kompenzuje mikrodilatace zrn ostřiva. Dalším studiem byla tato správná, ale neúplná teorie rozšířena o účinek redukční atmosféry, která vzniká v důsledku chemických reakcí v teplem namáhané formě.

Spálením části uhlíkatých přísad se původní oxidační atmosféra mění na redukční (reprezentovaná CO_2 , H_2 aj.), která zabraňuje vzniku oxidu železnatého a tím je i potlačena penetrace kovu do formy [18]. Dle [8] vznik redukční atmosféry nemá vliv na zvýšení hladkosti povrchu odlitku, je pouze předpokladem pro jeho dosažení. Na základě prací [19, 20], které popisují netypickou uhlíkatou látku o specifické morfologii (uspořádání mezi grafitem a koksem [8]) a velice příznivých fyzikálně chemických vlastnostech (nízká oxireaktivita, vysoká stabilita, nesmáčivost tekutým kovem), se v teorii účinku uhlíkatých látek v bentonitových formách objevuje nový pojem – lesklý uhlík (LC).

Na základě výše uvedených poznatků vypracovala I. BINDERNAGEL s kolektivem [21] tzv. „*Teorii komplexního účinku uhlíkaté látky*“, která popisuje mnohostranný účinek uhlíkatých přísad. Hlavní funkce uhlíkatých přísad lze shrnout do následujících bodů [2, 8, 22]:

- tvorba lesklého uhlíku a tím zajištění hladkého odlitku
- tvorba polokoksu (semikoksu), který brání vzniku vad z napětí (kompenzace mikrodilatace křemenných zrn), zabraňuje penetraci (ucpávání mezizrnných prostorů)
- zlepšení rozpadavosti forem (tvorba plynných podílů)
- snížení citlivosti směsí na vlhkost

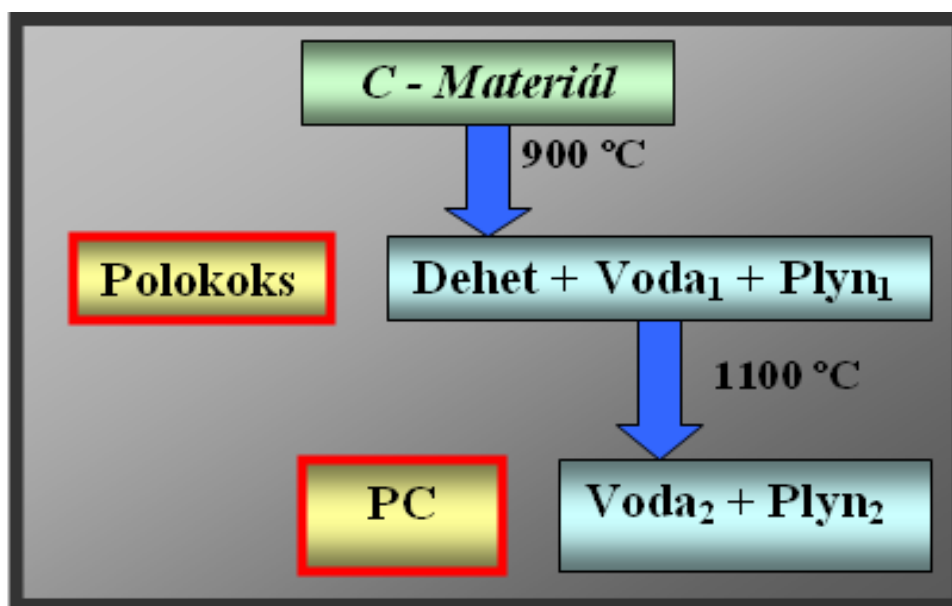
Za optimální uhlíkatou přísadu s komplexním účinkem je poté považován takový materiál, jehož výtěžnost na základě destilační zkoušky je 11 – 19 % lesklého uhlíku, 43 – 58 % polokoksu a 27 – 38 % těkavých podílů [8].

Jiným kritériem pro hodnocení „vhodnosti“ nosiče lesklého uhlíku (resp. pyrolýzního uhlíku) je objem vyloučeného pyrolýzního uhlíku. Optimum se pohybuje v rozhraní 0,2 – 0,4 % hm. (na základě modifikované retortové zkoušky I. BINDERNAGEL, C.I.A.T.F.).

Nedostatek vyloučeného pyrolýzního uhlíku (pod 0,1 % hm.) snižuje povrchovou kvalitu odlitku (povrchové vady odlitků – připečeniny), ale ani nadbytek PC ve směsi není vhodný. Při vyšším obsahu PC ve směsi (nad 0,5 % hm.) se objevuje řada slévárenských vad (zavaleniny, grafitové plény, nezaběhnutí odlitků) [2, 8, 23, 24].

2.3.2 Tepelná expozice formy

Okamžitě po odlití tekutého kovu dochází k výměně tepla mezi horkým kovem a chladnou formou za účelem dosažení tepelné rovnováhy. Uvolněné teplo prostupuje od rozhraní forma–kov hlouběji do vzdálenějších míst formy a tím jí tepelně namáhá. Během tepelné expozice se ve formě uskutečňuje celá řada procesů, nejzřetelnějšími projevy je vznik kondenzační zóny vody a její pohyb formou (prodyšnost – propustnost, ochlazovací účinek formy), pasivace bentonitového pojiva a pyrolýza uhlíkatých přísad. Na základě studie [25] lze tepelně–degradační (pyrolýzní) procesy ve formě popsat dvoustupňovou pyrolýzou (Obr. 2).



Obr. 2 Dvoustupňová pyrolýza C – přísad

Slitiny železa jsou odlévány při vysokých teplotách, teplota lití oceli je přibližně 1600 °C, pro litiny asi o 300 °C nižší [9]. V důsledku takto silné tepelné expozice je struktura uhlíkatých přísad štěpena na jednodušší strukturní jednotky. V místech formy, kde se teploty blíží k 900 °C, probíhá první stupeň pyrolýzy. Vzniká polokoks, dehet, voda a směs plyných exhalátů (plyn₁).

V této fázi plynná část představuje směs aromatických a alifatických uhlovodíků. V druhém souběžně probíhajícím ději, který se odehrává při teplotách okolo 1100 °C, jsou dehet a plyn₁ dále pyrolýzovány za vzniku tzv. pyrolýzního uhlíku (PC), vody a směsi plynů označovaných jako plyn₂. Na rozdíl od *plynu*₁, tento plynný produkt představuje směs jednoduchých, hůře rozložitelných plynů jako jsou vodík, oxidy uhlíku (CO, CO₂), methan a jiné.

Sumárně lze konstatovat, že při tepelné degradaci (pyrolýze) uhlíkatých přísad bentonitem pojených směsí, vzniká řada technologicky významných produktů, které mohou být na základě jejich skupenství rozděleny do dvou skupin:

- **pevné produkty:** polokoks
lesklý uhlík (LC)
amorfní uhlík (AC)
- **plynné produkty:** plyn₁ (alifatické. + aromatické CH)
plyn₂ (CH₄, CO₂, CO, H₂ aj.)

2.3.3 Pevné produkty pyrolýzy

Pevné produkty pyrolýzy představují tři naprosto odlišné materiály, které se liší nejen svým účinkem při vzniku povrchu odlitku, ale také strukturou a dalšími fyzikálně – chemickými vlastnostmi (Tab. 1) [16]. Oxireaktivita udává stabilitu jednotlivých uhlíkatých forem vůči oxidaci, tj. ochranný účinek proti hoření. Nárůst hustoty jednotlivých forem souvisí s růstem uspořádanosti soustavy (nejvyšší hustota LC – struktura podobná grafitu). S tím jak roste počet atomů uhlíku ve struktuře (nárůst aromaticity) tím více je cyklus aromátů uzavřenější.

Tab. 1. Fyzikálně – chemické vlastnosti pevných produktů pyrolýzy

Pevný pyrolýzní produkt	Hustota [g.cm ⁻³]	Oxireaktivita [°C]	Aromaticita [H ^{at} /C ^{at}]
polokoks	1,81	574	0,155
amorfní uhlík	1,92	630	0,072
lesklý uhlík	2,10	807	0,037

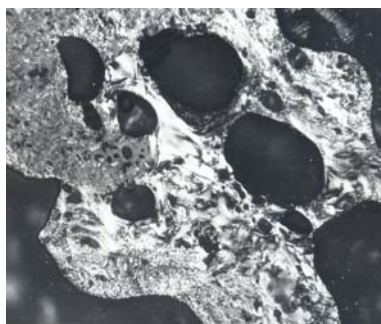
Majoritní složkou pevných pyrolýzních produktů je polokoks (semikoks, Obr. 3), který je sice částečně spalován při vysokých teplotách na rozhraní forma–kov, ale svou hlavní úlohu hraje ve vzdálenějším objemu formy. V těchto místech polokoks představuje plastický materiál, který ucpává mezizrnné prostory ostřiva a tak snižuje možnost kovu penetrovat do formy [26, 27]. Navíc kompenzuje napětí z mikrodilatace křemenných zrn ostřiva.

„Plastičnost“ daného polokoksu je definována pomocí tzv. „Swelling“ indexu“.

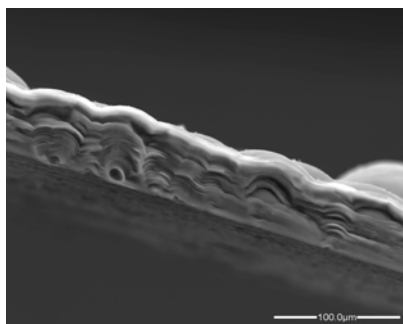
Zbytek pevných produktů zahrnuje pyrolýzní uhlík, což je směs dvou dobře oddělitelných uhlíkatých forem: lesklého a amorfního uhlíku. Majoritní podíl prezentuje amorfní uhlík (Obr. 5). Tato dobře odplyněná uhlíkatá forma se strukturně blíží sazí, má vysoký měrný povrch a vzniká přímo z plynné fáze homogenní nukleací. Oxireaktivita amorfního uhlíku dosahuje střední hodnoty vzhledem k ostatním pevným produktům pyrolýzy (Tab. 1), je částečně spalována na rozhraní forma – kov a stejně jako v případě polokoksu hraje hlavní úlohu při formování kvalitního povrchu odlitku ve vzdálenějším objemu formy.

Technologicky nejvýznamnější je minoritní podíl – Lesklý uhlík (LC), který je tepelně nejstabilnější (nízká oxireaktivita). Vzniká přímo z plynných uhlovodíků na rozhraní forma – kov při teplotách vyšších než 400 °C v přítomnosti katalyzátorů. Jako katalyzátory ve formě působí acidická místa, mezi které lze zahrnout křemenný písek, tetraedry hliníku aj. Vzniklá forma uhlíku se strukturně blíží grafitu (Obr. 4, turbostratická mřížka) [28].

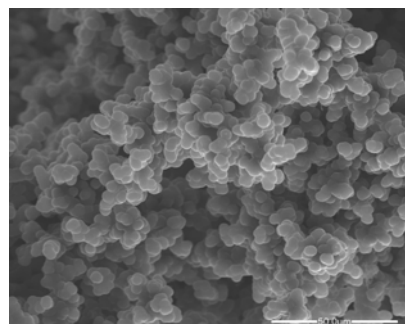
Lesklý uhlík vzniklý heterogenní nukleací (krystalografická příbuznost mřížek $\text{SiO}_2 \rightarrow$ grafit) je zodpovědný za metalofóbní chování formy, jelikož se vylučuje na inaktivních zrnech křemenného ostřiva za tvorby tenkého filmu (fyzikální bariéra) s vysokou adhezí ke křemennému ostřivu a tím zabraňuje penetraci kovu do formy.



Obr. 3 polokoks (nábrus)



Obr. 4 lesklý uhlík



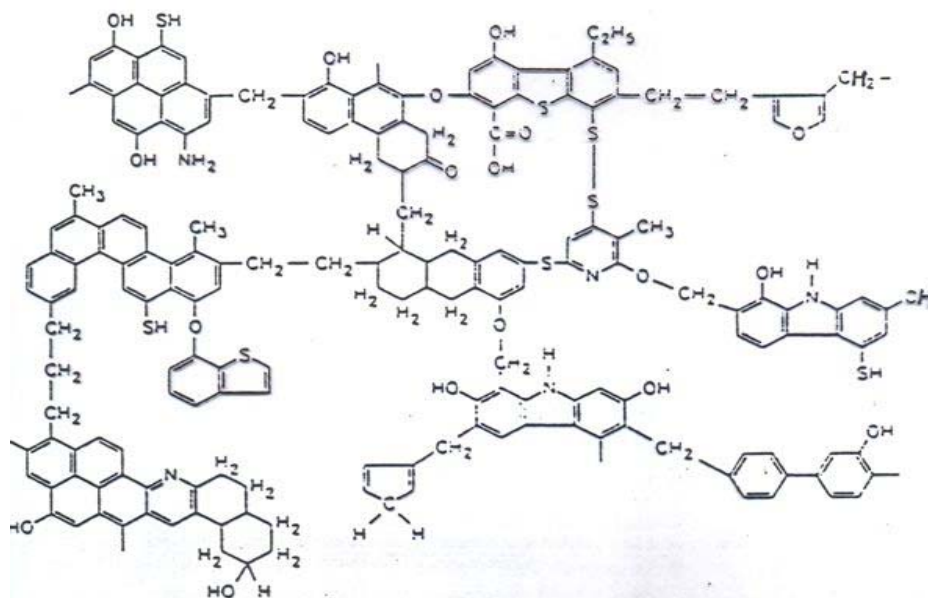
Obr. 5 amorfní uhlík

2.3.4 Plynné pyrolýzní produkty

Všechny výše uvedené pevné produkty hrají nezastupitelnou roli při formování povrchově kvalitního odlitku. Druhou velkou skupinou pyrolýzních produktů jsou plynné produkty. Jejich pozitivní účinek spočívá v tom, že zvyšují rozpadavost směsi (dochází k narušení pojivových mostů mezi zrny směsi vlivem filtrujících se plynů), což se projeví především při vytloukání odlitků.

Na straně druhé plynné produkty pyrolýzy mají negativní dopad při používání uhlíkatých příměsí v bentonitových formovacích směsích. Část plynné směsi vzniklé

v prvním stupni se při pyrolýze neštěpí na jednoduché plyny (CO , CH_4 aj.), zůstává v nezměněné formě, prostupuje formou za pasivace aktivního bentonitu a uvolňuje se do okolí. Vezmeme-li v úvahu, jaké uhlíkaté materiály se do bentonitových směsí přidávají, je tato kvantitativní nerovnováha výrazným zdrojem znečištění pracovního prostředí sléváren. Běžně používané uhlíkaté přísady – černá uhlí, v některých případech obohacené o přírodní nebo umělé pryskyřice (z důvodu zvýšení objemu vyloučeného lesklého uhlíku, jsou složité organické molekuly (Obr. 6).



Obr. 6 Strukturní jednotka černého uhlí (Wisersův model)

Ze schématického zobrazení strukturní jednotky černého uhlí (Obr. 6). Je patrné, že při pyrolýzních procesech, tj. při primárním štěpení struktury, bude vznikat řada látek, zejména organických, o různé délce řetězce, strukturním uspořádání a negativním vlivem na okolí.

Ekologická a hygienická zátěž způsobená jednotnou bentonitovou směsí je hodnocena stanovením tzv. kritéria BTEX [29], což představuje sumu obsahu benzenu, toluenu, ethylbenzenu a směsi jednotlivých forem xylenu v pracovním prostředí. Ekologická, resp. hygienická zátěž je také v literatuře definovaná pomocí jiných parametrů, které slučují řadu nebezpečných polutantů, jedná se zejména o emise VOCs (těkavé organické látky – Volatile Organic Compounds), resp. HAPs (nebezpečné látky znečišťující ovzduší – Hazardous Air Pollutants), mezi které jsou BTEX také řazeny.

2.3.5 Hodnocení přínosu uhlíkatých přísad

Přídavek uhlíkatých materiálů do bentonitem pojených formovacích směsí s sebou přináší řadu negativních vlivů. Nejpatrnější z nich je zhoršení hygienických a ekologických podmínek slévárenské výroby. Navíc přítomnost uhlíkatých látek ve směsi řadí odpadní bentonitové směsi ze skupiny inertních odpadů na odpady nebezpečné [30], což se zákonitě projeví zvýšenými náklady na deponování.

I přes tato negativa je přítomnost uhlíkatých materiálů v bentonitových formovacích směsích nutná, chceme-li dosáhnout povrchově jakostních odlitků a tím snížit náklady na čisticí operace. Bez uhlíkatých přísad lze odlévat pouze nepříliš těžké (méně než 120 lbs = cca 55 kg [31]) a geometricky nenáročné odlitky, což představuje úzké spektrum vyráběných odlitků.

Proto je nezbytně nutné se zabývat otázkou hledání nových materiálů, buď organické, nebo anorganické povahy, jejichž použití v bentonitových formovacích směsích by vedlo k odstranění nebo zmírnění negativních vlivů spojených s technologií JBS.

2.4 Emise bentonitových formovacích směsí

Negativní úlohu při využití bentonitových směsí hrají pyrolýzní produkty uhlíkatých přísad nebo jádrových pojiv, zejména organického původu. Emise uvolněné JBS jsou tvořeny jen relativně nízkým počtem organických sloučenin (polutantů). Majoritní podíl celkového množství emisí (HAPs), přibližně 80 %, tvoří směs látek označovaných jako BTEX¹ [32].

Těkavé organické sloučeniny představují početnou různorodou skupinu látek (viz seznam polutantů v příloze 1.2. [33]), pro které je typická nízká molekulová hmotnost a vysoká těkavost a které při běžných podmínkách se většinou vyskytují v plynné fázi.

¹ Skupina organických sloučenin (BTEX) svým charakterem a vlastnostmi spadá také mezi tzv. těkavé organické sloučeniny (VOCs) a pro přehlednost bude v tomto textu dále řazena mezi VOC.

Dle mezinárodně uznávané organizace US EPA patří mezi VOCs takové látky organického původu, které mají tenzi nasycených par vyšší než 10 Pa při 25 °C, bod varu do 260 °C při atmosférickém tlaku a ve své struktuře mají maximálně 15 atomů uhlíku [33].

Podle české legislativy [34] je těkavou organickou látkou (VOCs) jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou methanu, jejíž bod varu je nižší nebo roven 250 °C při normálním atmosférickém tlaku (101,3 kPa). Seznam sloučenin řazených do této skupiny i jejich emisní limity jsou uvedeny v [34] (příloha č. 1), novelizované emisní limity pak upravuje [36].

2.4.1 Zdroje VOCs

Zdroje VOCs lze rozdělit do dvou skupin, na zdroje biogenní a antropogenní [37]. Mezi přirozené zdroje emisí patří stromy a jiné rostliny. Hlavním zdrojem jsou látky uvolňované jehličnatými stromy z pryskyřice [38]. Mezi nejvýznamnější antropogenní zdroje VOCs je řazeno spalování fosilních paliv, emise spojené s dopravou (výfukové plyny aj.), spalování biopaliv a biomasy a průmyslové procesy. S VOCs se ale také setkáváme v prostředcích používaných v běžném životě, např. v barvách a lacích, čisticích prostředcích, v kancelářích (kopírky a tiskárny) atd. [33, 39].

2.4.2 Vliv VOCs na životní prostředí

Sloučeniny VOCs uvolněné do životního prostředí kontaminují půdy, zásoby podzemní vody a především ovzduší. Atmosférické VOCs ovlivňují fyzikální a chemické chování troposféry v několika směrech. Pravděpodobně nejvýznamnější je jejich příspěvek při vzniku fotochemického smogu (přízemního ozónu). Reaktivní sloučeniny VOCs jsou oxidovány hydroxylovými radikály (OH) za vzniku komplexů, které oxidují NO na NO₂ bez spotřeby ozónu a tak umožňují nárůstu objemu ozónu atmosféře. Přízemní ozon má negativní vliv na zdraví člověka, může také ohrozit mnohé zemědělské plodiny [38, 39].

2.4.3 Vliv VOCs na lidské zdraví

Jelikož VOCs představuje širokou a různorodou skupinu látek, budou v tomto okamžiku z hlediska vlivu VOCs na člověka sledovány pouze dominantní látky, které vznikají ve slévárnách během odlévání a to BTEX. Jedná se o skupinu aromatických sloučenin s charakteristickými fyzikálně – chemickými vlastnostmi (Tab. 2).

Tab. 2. Fyzikálně – chemické vlastnosti BTEX

	benzen	toluen	ethylbenzen	<i>m</i> – xylen	<i>p</i> – xylen
Struktura	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
CAS číslo	71-43-2	108-88-3	100-41-4	108-38-3	106-42-3
Mol. hmotnost [g/mol]	78,11	92,13	106,16	106,16	106,16
Rozpustnost ve vodě [g/l]	0,7	0,5	0,2	0,2	0,2
Tenze par [20 °C, hPa]	101	29	9,3	8	8,2
Hustota [kg/m³]	880	867	867	864	861
Bod tání [°C]	-11	-95	-95,01	-47,4	13 – 14
Bod varu [°C]	80,1	110,6	136,2	139,1	138,35

V důsledku vysoké těkavosti VOCs expozice vysokými koncentracemi je výjimečná. K toxickému poškození organismu dochází buď v uzavřených prostorech nebo při dlouhodobé expozici. Letální a subletální účinky VOCs tedy závisí na jejich koncentraci, době expozice a věku exponovaného organismu [33, 39].

Z hlediska toxikologie se aromatické uhlovodíky řadí mezi skupinu závažných látek, mohou být hepatotoxické, nefrotické, mutagenní, navíc některé z nich mají prokazatelný karcinogenní účinek. Aromatické uhlovodíky výrazně poškozují řadu životně důležitých funkcí organismu [40, 41].

Benzen je velmi toxická látka, do organismu vstupuje především inhalačně a orálně. Po expozici se benzen distribuuje do celého těla. Nejvyšší koncentrace se nacházejí v kostní dřeni, v orgánech s vysokým zásobením krví (játra, ledviny) a v tkáních s vysokým obsahem tuku (mozek). Negativně ovlivňuje centrální nervovou soustavu (CNS) a imunitní systém. Dlouhodobá expozice může vyústit v leukémii. Benzen se oxiduje na reaktivní epoxidy, které mají karcinogenní vlastnosti a schopnost reagovat s DNA. V organismu se benzen metabolizuje na fenol a je vyloučen v moči.

Méně nebezpečný než benzen je toluen, který nemá škodlivý vliv na kostní dřeň. Primárním vstupem toluenu do těla (až 50 %) je inhalace. Další možnosti vstupu toluenu do organismu je absorpce trávicím traktem nebo kontaktem s kůží. Toluén ovlivňuje především CNS. Dráždí dýchací orgány, způsobuje srdeční arytmii a poškozují játra a ledviny. Chronická expozice způsobuje únavu, ztrátu soustředění a paměti, trvalé bolesti hlavy a poškození mozečku. Toluén může přecházet placentou do plodu a může se také nacházet v mateřském mléce.

Při nárůstu koncentrace toluenu v uzavřených prostorech může dojít k jeho oxidaci za vzniku toxického benzaldehydu.

Výsledkem expozice ethylbenzenem je podráždění dýchacích cest a očí, může také ovlivnit funkci mozku a poškodit kůži. Akutní i chronická toxicita ethylbenzenu je poměrně nízká. V těle dochází k metabolickým přeměnám (oxidaci postranního řetězce).

Hlavním metabolitem je kyselina mandlová (71,5 %) a fenylglyoxylová (19,1 %). Tyto metabolity jsou vylučovány močí. Část ethylbenzenu nepodléhá biotransformaci, ale je vylučována v nezměněné podobě (močí, dechem).

I poslední zástupce BTEX – xylen (resp. směs izomerů) ovlivňuje centrální nervovou soustavu. Do organismu vstupuje především inhalací. Toxicitou se liší i jednotlivé izomery a to od nejméně toxického *m* – xylenu po nejnebezpečnější *p* – xylen. Xyleny ovlivňují mozek, trávicí systém, oči, srdce, játra, ledviny, plíce, kůži a reprodukční systém. Opakovaná expozice může poškodit kostní dřeň a tím snížit počet krvinek [38, 40, 41].

Koncentrace jednotlivých organických sloučenin v pracovním prostředí jsou dány legislativně, jsou charakterizovány parametry „PEL“² a „NPK – P“³ [42].

Pro jednotlivé sloučeniny BTEX platí následující limity (Tab. 3) [38].

Tab. 3. Hodnoty hygienických limitů BTEX

	benzen	toluen	Ethylbenzen	xyleny
PEL [mg.m⁻³]	3	200	200	200
NPK – P [mg.m⁻³]	10	500	500	400

2.4.4 Vliv VOCs na slévarenskou výrobu

Náklady slévárny na formovací směs jsou dány prostředky vynaloženými na deponování odpadních formovacích směsí, nikoliv náklady na pořízení nových surovin. Odpadní formovací směsi jsou řazeny do skupiny 10, podskupiny 10 09 jako odpady ze slévání železných odlitků (příloha č. 1 k [43]). Bentonitová formovací směs bez nosičů PC je

² PEL = **přípustný expoziční limit** - je celosměnově vážený průměr koncentrací plynů, par nebo aerosolů v pracovním ovzduší

³ NPK – P = **je nejvyšší přípustná koncentrace** chemické látky v *pracovním ovzduší*. Je to koncentrace, které nesmí být zaměstnanec v žádném časovém úseku pracovní směny vystaven.

řazena mezi inertní odpad (O), tj. odpad, který nemá nebezpečné vlastnosti a u něhož v běžných klimatických podmínkách nedochází k fyzikálním, chemickým ani biologickým změnám. Takový odpad může být deponován jako komunální a ostatní odpad [44]. v okamžiku, kdy odpad obsahuje aromatické sloučeniny, polycyklické a heterocyklické organické sloučeniny, se jeho zařazení mění na nebezpečný odpad (N), (příloha 5 [45]) a náklady na deponování vzrostou ve srovnání s komunálním odpadem 3,4 krát (příloha 6. [45], vztaženo na 1 tunu odpadu).

3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

V předchozím textu byly nastíněny veškeré výhody i nevýhody, které s sebou přináší využití technologie bentonitem pojených forem. u takto rozšířeného a preferovaného způsobu výroby odlitků je nezbytné postupně, ale účinně odbourávat tato negativa.

Jako optimální přísada (nosič PC) se jeví takový materiál, který produkuje na rozhraní forma – kov dostatečné množství uhlovodíků pro tvorbu pyrolýzního uhlíku (resp. lesklého uhlíků). Na straně druhé v oblasti nízkých teplot formy, kde uhlovodíky nenapomáhají ve formování PC, ale jsou spíše zdrojem emisí, produkuje minimální množství plynných organických látek.

Cílem této disertační práce je nalezení nových materiálů (přísad), které by odpovídaly zmíněné charakteristice. Nové materiály mohou být použity samostatně nebo ve formě směsných (kompozitních) pojiv, jejichž základem bude vysoce jakostní bentonit (směs bentonitů).

Vyjma ekologických a hygienických podmínek je nutné, aby přídavek nových přísad, resp. použití kompozitních pojiv, nenarušilo povrchovou jakost odlitků.

V laboratořích a v poloprovozních podmínkách připravená směsná bentonitová pojiva, resp. formovací směs, budou dále testována na reálných formovacích linkách v českých slévárnách za účelem ověření možnosti jejich využití v průmyslu jako běžně dostupného a používaného produktu.

Experimentální část

4 MOŽNOSTI ŘEŠENÍ

4.1 Řešení současné situace (celosvětové hledisko)

Koncem minulého století byla započata komplexní transformace průmyslu vedoucí v zakomponování a zohlednění hygienických i ekologických podmínek jak pracovního tak i životního prostředí. Jelikož slévárenská výroba patří mezi nejstarší a významné průmyslové odvětví, bylo slévárenství podrobeno dynamickému vývoji, který se projevil zavedením nových technologií, materiálů atd [46].

V předchozí kapitole (kapitola 2.3) byly detailně popsány hlavní příčiny snížení hygienických a ekologických podmínek slévárenského provozu. Jelikož se jedná o preferovanou technologii výroby odlitků, na řadě světových pracovišt' probíhá výzkum za účelem nalezení nových kompozitních bentonitových pojiv, resp. uhlíkatých přísad. Přídavek těchto materiálů do formovací směsi by přinesl snížení ekologické i hygienické zátěže slévárenské výroby. Hlavní myšlenkové proudy řešení lze shrnout do následujících bodů [16]:

změna volby a skladby uhlíkatých přísad ve směsi zajišťující povrchovou kvalitu odlitku a jejich objemové zastoupení za účelem snížení objemu organických polutantů dílčí nebo úplná substituce původních uhlíkatých aditiv progresivními materiály („procesním uhlíkem“) využití přirozených procesů probíhajících ve formě za účelem snížení plynných exhalací diferencovaná koncentrace C– aditiv (PC) v bentonitové formě

4.1.1 Změna volby a skladby uhlíkatých přísad ve směsi

Správná volba uhlíkaté přísady zaručuje kombinaci nízkého obsahu popela a vysokého podílu prchavých látek, kterými je zajištěno dostatečné množství pyrolýzního uhlíku. Výťažnost lesklého uhlíku nosičem PC úzce souvisí s obsahem prchavých hořlavin (V^{daf}). S vyšším obsahem prchavých látek roste obsah lesklého uhlíku uvolněného nosičem PC.

Stupeň prouhelnění uhlíkaté přísady, který je charakterizován obsahem uhlíku v hořlavině (C^{daf}) a stupněm aromatizace (poměr C^{at}/H^{at}) napovídají o složení pyrolýzního plynu, tj. v jaké míře jsou zastoupeny aromatické sloučeniny. V případě emisí benzenu, který je ze skupiny BTEX v důsledku vlivu na lidské zdraví a životní prostředí nejvíce sledován, jeho nejvyšší obsah dávají černá uhlí (uhlí s nízkým stupněm prouhelnění, $V^{daf} > 35 \%$, do 12 % PC). Opakem jsou silně prouhelněná uhlí – antracitová uhlí, antracit. Volbou vhodné uhlíkaté přísady je tudíž možno výrazně ovlivnit množství emisí (BTEX), které jsou

uvolňovány formovací směsí během lití a tuhnutí odlitku. Na základě [47 – 50] lze konstatovat, že emise benzenu mohou být sníženy vhodnou volbou C – přísady a to v pořadí černé uhlí–gilsonit–koks–antracit–kaustifikovaný lignit.

Při výběru uhlíkaté přísady je nutné také sledovat množství koksu (resp. semikoksu) produkovaného danou uhlíkatou přísadou. Vzniklý koks ucpává mezizrnové prostory a tím zabraňuje penetraci kovu do formy, tj. připečení povrchové vrstvy písku (ostřiva) na povrch odlitku. Koks také kompenzuje mikrodilatace zrn ostřiva (snížení defektů způsobených explozivní penetrací). Schopnost vytvářet dostatečné množství koksu je jedním z důvodů širokého uplatnění kamenouhelné moučky (černého uhlí) jako uhlíkaté přísady. V minulosti byl v řadě sléváren testován přídavek polystyrenu do formovací směsi jako nosiče lesklého uhlíku a právě fakt, že při pyrolýze styrenu nevzniká téměř žádný materiál koksovitého charakteru, byl jedním z důvodů ústupu od této metodiky.

Naopak v současné době prováděné experimenty [51] naznačují, že výhoda černého uhlí tvořit během pyrolýzy koks, může být kompenzována jinými materiály, např. celulózu, která se v ideálních podmínkách spaluje (v prvním stupni pyrolýzy) na oxid uhličitý, vodu a dehet (hlavní podíl tvoří levoglukosan). V druhém stupni jsou při vyšších teplotách (nad 400 °C) z dehtu utvářeny aromáty. Jelikož dehet celulózy je těkavější než černouhelný dehet (bod varu levoglukosanu je 280 °C), odpařuje se a uniká do vzdálenějších a chladnějších míst formy, kde kondenzuje a nepodléhá tepelnému rozkladu [3].

Svou roli sehrává, zvláště u jednotných bentonitových směsí i stupeň oolitizace zrn, tzv. „obalení“ produkty pyrolýzy C – aditiv (LC, AC, koks). Nadměrné ožiování směsí novým pískem, jakož i celková výměna ostřiva na lince (zahájení provozu), vede k výraznému zhoršení kvality odlitků. Tuto oolitizaci podpoří jak přítomnost organických pojiv (z jader), tak i např. přísada celulosy [52 – 54].

Při volbě uhlíkaté přísady je tedy nutno vycházet z výše uvedených bodů. Je nezbytné dbát na to, aby nově volené materiály byly schopny zajistit dostatečné množství pevných i plyných pyrolýzních produktů a zároveň snížit obsah organických polutantů uvolňovaných do okolního prostředí. S ohledem na výše uvedené podmínky se jako vhodné jeví volit směsné uhlíkaté přísady (vytvořené kombinací jednotlivých uhlíkatých materiálů), před použitím jedinečného C – aditiva (kamenouhelná moučka), tak jako to bylo zvykem v minulosti.

Objem organických exhalací emitovaných formou (např. benzen) neovlivňuje pouze přítomné uhlíkaté aditivum, ale i tepelné namáhání formy (poměr forma/kov) a dokonce i tvar odlitku. Při stejném poměru forma/kov, ale s rostoucím povrchem odlitků, roste objem uvolněného benzenu (odlitky stejné hmotnosti; u koule méně, nejvíce u žebrovaného válce) [49, 51, 55].

4.1.2 Dílčí nebo úplná substituce původních uhlíkatých aditiv

Snížení obsahu uhlíkaté přísady ve směsi, především černého uhlí, vede zejména k poklesu vzniku lesklého uhlíku a tím i k poklesu jakosti povrchu odlitku. V roce 1987 byla patentována nová uhlíkatá přísada – přírodní nebo syntetický elektrografit [56], který je v některých výzkumech [17, 52] navrhován jako kompenzace úbytku lesklého uhlíku z důvodu snížení objemu černého uhlí ve směsi.

Grafit jako vysoce tepelně stabilní uhlíkatá forma se strukturně blíží lesklému uhlíku, je nesmáčivý tekutou litinou i vodou (snižuje optimální vlhkost), zajišťuje zlepšenou spěchovatelnost (pokluz zrn), čímž snižuje možnost penetrace kovu do formy a zvyšuje pevnost směsi v zóně kondenzace vody [56]. Grafit, společně s dalšími uhlíkatými materiály (saze), které v podstatě představují čisté uhlíkaté formy a tím pádem nejsou zdrojem organických polutantů, jsou v literatuře [17], resp. v praxi označovány jako „procesní uhlík“.

Otázkou zůstává, v jaké míře jsou směsné uhlíkaté přísady s „procesním uhlíkem“ schopny docílit potřebné metalofobizace formy, oolitizace zrna atd. při výrazně sníženém objemu polutantů a zachování hladkosti odlitku. Významnou roli sehrává pořizovací cena uhlíkatých přísad s „procesním uhlíkem“ ve srovnání s běžně dostupným a cenově výhodnějším černým uhlím.

4.1.3 Využití přirozených procesů formy

Obecně se bentonity řadí mezi velmi dobré a široce rozšířené sorbenty. Aktivní bentonit (část bentonitu ve formě, která je zodpovědná za soudržnost částic ostříva) aktivně sorbuje plynné podíly pyrolýzy uhlíkatých aditiv. Vzniká pasivovaný (hydrofobizovaný) bentonit (jedná se o reverzibilní proces), který se v oběhu JBS aktivuje (např. opakovaným míchaním) a stává se opět účinným pojivem. Důkazem sorpce par bentonitem je fakt, že množství uvolněného benzenu, vznikajícího během lití je nižší než potenciální schopnost uvolnit benzen z C – aditiva až o 25 % [57].

Maximální vývin plynů se projevuje po 10 – 20 minutách po odlití formy. Plyné exhaláty (benzen) vznikají na rozhraní forma – kov, kde teplota je vyšší než 482 °C. v důsledku existence kondenzační zóny vody je většina plyných exhalátů zadržována formou v blízkosti odlitku a k jejich uvolnění dochází až při vybíjení odlitku (až 40 % emisí) [50].

Z tohoto hlediska se nabízí myšlenka podpory fyzikální sorpce plyných exhalátů bentonitem materiály, které by mohly zvýraznit sorpční chování formy (zeolity, lignit aj.).

Základní podmínkou použití těchto materiálů jsou srovnatelné pořizovací náklady jako na bentonitové pojivo, vyšší sorpční účinnost než samotný bentonit a především nezodpovězenou otázkou zůstává fakt, jaký vliv bude mít přídavek těchto směsí na vlastnosti formovací směsi v oběhu JBS (včetně řízení jejich obsahu ve směsi).

4.1.4 Diferencovaná koncentrace C– aditiv (PC) v bentonitové formě

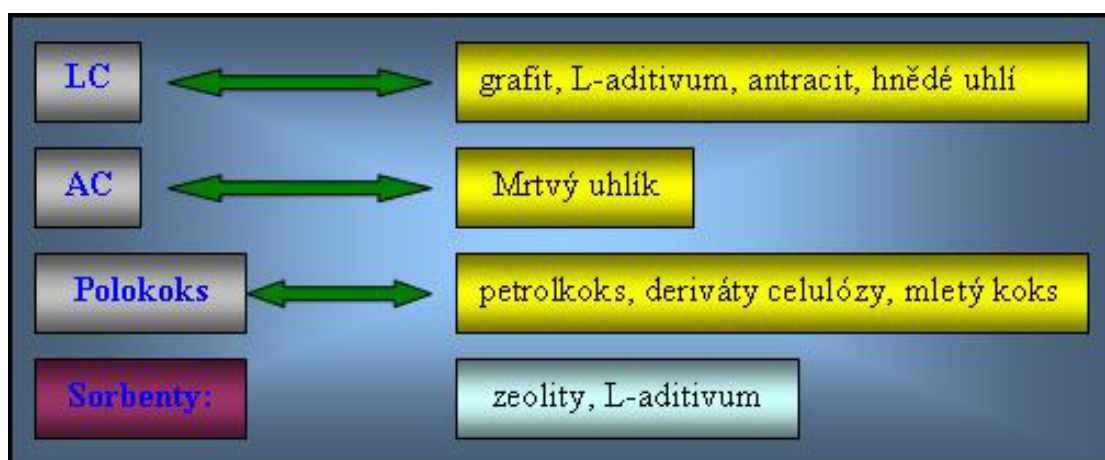
Je známo, že jsou vyráběny i těžké litinové odlitky s vysokou povrchovou jakostí do forem bez C–aditiv, avšak za použití ochranných nátěrů (např. grafit – mastek – koksových), které však nelze aplikovat u JBS na formovacích linkách. „Samoobrana“ bentonitových forem tvorbou PC se odehrává pouze na rozhraní forma–kov, avšak uhlíkatá aditiva dávkuje do celého objemu směsi a především zde jsou zdrojem celkových emisí. Při aplikaci „procesního uhlíku“ – grafitu, je řízení kvality JBS o to dražší. Proto jsou navrhovány úspornější postupy:

- „nalepování“ např. jemně mletého uhlí nasáváním na povrch formy pomocí podtlaku (prof. I. DZWONNIK,)
- separátní výroba PC mimo formu pyrolýzou uhlovodíků a následné přimíchávání do modelové směsi [58 – 60]. Problémem je vytvoření tenké fyzikální bariéry (filmu LC), tak jak vzniká na rozhraní forma – kov při chlazení a tuhnutí odlitku.
- nástřik modelů o složení grafit – nosná kapalina (voda, jedlý olej), který by na rozhraní forma–kov nahrazoval film LC. Při použití suspenze grafit – voda s přísadou celulosy (3 %) a jakostního přírodního Na – bentonitu bylo dosaženo hladkého povrchu a poklesu emisí o 40 % (CO), resp. o 51 % (VOC) a polutantů vzduchu o 42 % [61]. Jedná se o nejperspektivnější přístup z této skupiny.

4.2 Řešení současné situace (v rámci DP)

S ohledem na již známé zkušenosti a provedením rozsáhlé literární rešerše bylo rozhodnuto přistoupit k řešení ekologické a hygienické problematiky technologie jednotných bentonitových směsí spojením prvních tří výše uvedených postupů (viz kapitola 4.1). Tedy kombinací částečné (úplné) substituce původních uhlíkatých přísad a podpory přirozených (sorpčních) procesů probíhajících ve formě během lití, tuhnutí a chladnutí odlitku.

Existence jednotlivých pevných produktů tepelné degradace nosičů pyrolýzního uhlíku bude zajištěna použitím předem vybraných materiálů (Obr. 7).



Obr. 7 Zdrojové suroviny

Optimální surovinou nově přidávanou do formovací směsi bude takový materiál, který bude kromě své původní role ve formě mít i další účinek na kvalitu formy, tzv. „vícenásobný účinek.“ Například s L – aditivem je počítáno jako se surovinou, která bude v blízkém okolí líce formy zdrojem PC a ve vzdálenějších místech formy bude fungovat jako sorbent. Zeolity, které kromě svých sorpčních schopností, by měly vylepšit mechanické vlastnosti (např. pevnost v tlaku) formovací směsi.

Další podmínku, kterou nově zamýšlené suroviny musí splňovat, je cenová nenáročnost, tzn., že pořizovací náklady na formovací směs s takovými surovinami budou srovnatelné nebo nepatrně vyšší než na směs se stávajícími surovinami.

4.3 Zdrojové suroviny

Za účelem řešení dané problematiky byla zvolena celá řada materiálů, které by měly splňovat specifické funkce ve formě, zejména pak na rozhraní forma – kov při tvorbě hladkého povrchu odlitku (Obr. 7). Jejich detailnější popis je uveden v této kapitole.

4.3.1 Standardní nosič PC

Jako standard, se kterým bude účinek navržených směsných bentonitových pojiv porovnáván, byl zvolen ekosimix, který představuje běžně používanou uhlíkatou přísadu pro technologii JBS.

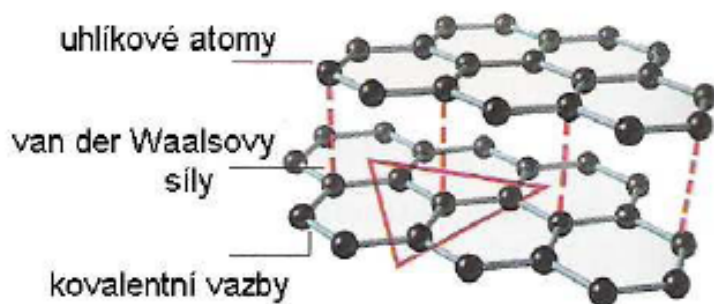
Ekosimix, jehož dodavatelem je společnost Šimeček, spol. s.r.o, Štítina, představuje uhlíkatou přísadu na bázi kvalitního černého uhlí, ve kterém hodnota lesklého uhlíku dosahuje hodnot $10 \pm 2 \%$ a pro který je charakteristická nižší produkce BTEX.

4.3.2 Grafit

Použití grafitu jako vysokopečního prostředku v metalurgii a slévárenství je známo již od 16. století [62, 63]. Používá se především jako přídavek do nátěrů chránících lince forem, je součástí vyzdívek. Pozitivní účinek elektrografitu na vlastnosti bentonitové formovací směsi (především zvýšení pevnosti v kondenzační zóně vody) byl patentován v minulém století [56].

Grafit je šedý až černý šesterečný nebo klencový minerál s dobrou elektrickou vodivostí. Všechny formy grafitu se využívají jako žáruvzdorný materiál. V oxidační atmosféře je grafit stálý jen do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, ale v redukční ho lze použít až do $3700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Charakteristická pro něj je nízká tvrdost (tvrdost 1 = otírá se); hustota je $2,1 - 2,3\text{ g/cm}^3$ v závislosti na obsahu příměsí (H, N, CO_2 , CH_4 , SiO_2 aj.) [64].

Grafit, podobně jako MMT, má vrstevnatou strukturu (Obr. 8), vpracováním grafitu do bentonitu nastává jeho rychlejší intrakrystalické bobtnání. Nesmáčivost grafitu vodou a „kluznost“ jednotlivých vrstev by měly ovlivňovat tekutost a spěchovatelnost směsi. Nižší obsah vody snižuje míru oxidace nosiče PC. Kompaktnější zhuštění formy a snížení obsahu vody má za následek omezení vzniku „explozivní penetrace“ [2]. Navíc je grafit vysoce žáruvzdorný materiál. V praxi se stal běžnou součástí směsných bentonitových pojiv (fy. Süd-Chemie, GER. aj.)



Obr. 8 Struktura grafitu

Další nesmírnou výhodou grafitu je, že při pyrolýze neprodukuje žádné organické exhalace (jedná se o čistý uhlíkatý materiál, obsah prchavých látek V^{daf} je minimální). Na straně druhé ze stejného důvodu nemůže být ani zdrojem LC, pouze jeho přímým substituentem. Druhým důvodem, proč nemůže být grafit použit jako plnohodnotný (samostatný) nosič PC, ale pouze jako přídavek do nosiče PC, je fakt, že nevytváří koksový podíl, který je při formování povrchu odlitku nezbytně nutný.

Posledním ze stěžejních důvodů a příčinou omezeného rozšíření grafitu jsou řádově vyšší pořizovací náklady než u běžných nosičů PC. Pro účely této práce byl zvolen vysoce čistý grafit s minimálním obsahem uhlíku 99,5 % a maximální obsahem popela 0,5 % a měrným povrchem $3 \text{ m}^2/\text{g}$, jehož dodavatelem je Graphite Týn, Týn nad Vltavou, s.r.o, ČR.

4.3.3 L – aditivum

Tímto termínem se označuje geologicky nejmladší druh uhlí, který má patrně zachovalou dřevěnou strukturu a má specifické fyzikálně – chemické vlastnosti. Běžně je využíván v energetice, ale jako palivo je nepřilíš kvalitní. Z důvodu jeho unikátní struktury může být použit jako základní surovina pro chemický průmysl (zastoupení ropy), sorbent, nebo pro výrobu humátových produktů (pro zemědělství, barviva papíru aj.) [66, 67]. Stupněm prouhelnění patří L – aditivum mezi rašelínu a hnědé uhlí. Na rozdíl od více prouhelněných druhů uhlí (černé uhlí, antracit) obsahuje větší podíl prchavých hořlavín a méně pevně vázaného uhlíku (Tab. 4) [68, 69].

Tab. 4. Prvkové složení tuhých paliv

	Uhlík [% hm.]	Vodík [% hm.]	Kyslík [% hm.]	Dusík [% hm.]
Dřevo	50	6	43	1
Rašelina	60	6	33	1
L – aditivum	61	5	21	1
hnědé uhlí	73	6	19	1
černé uhlí	82	5	10	1
Antracit	94	3	2	1

V publikaci [69] je xylitické uhlí definováno jako morfologicky a molekulárně polydisperzní systém, obsahující:

- komplex cyklano/aromatických sloučenin s významnými reaktivními skupinami (huminové látky)
- velké množství volné (v pórech, trhlinách) a fyzikálně vázané vody
- partikulární minerální útvary na bázi sloučenin hliníku, křemíku, železa aj.

Huminové látky jsou přírodní organické sloučeniny vzniklé chemickým a biologickým rozkladem organické hmoty a syntetickou činností mikroorganismů.

Hlavní frakce huminových látek tvoří huminové kyseliny, fulvokyseliny a humin, které se liší zabarvením, stupněm polymerizace, molekulární hmotností, obsahem uhlíku aj. a jsou odlišovány na základě rozpustnosti v alkalických (kyselých) roztocích.

V huminových látkách je možné nalézt celou řadu funkčních skupin: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, které napovídají o vysoké reaktivnosti tohoto materiálu vůči svému okolí a tím i potvrzují předpoklad jeho sorpčního chování. Mechanismus interakce xylitické uhlí – adsorptiv (kontaminant) není přesně znám, odhaduje se, že se jedná o vytvoření iontových, kovalentních a koordinačních vazeb, slabých vodíkových můstků nebo dochází k hydrofobní interakci mezi uhlím a danými kontaminanty [71, 72].

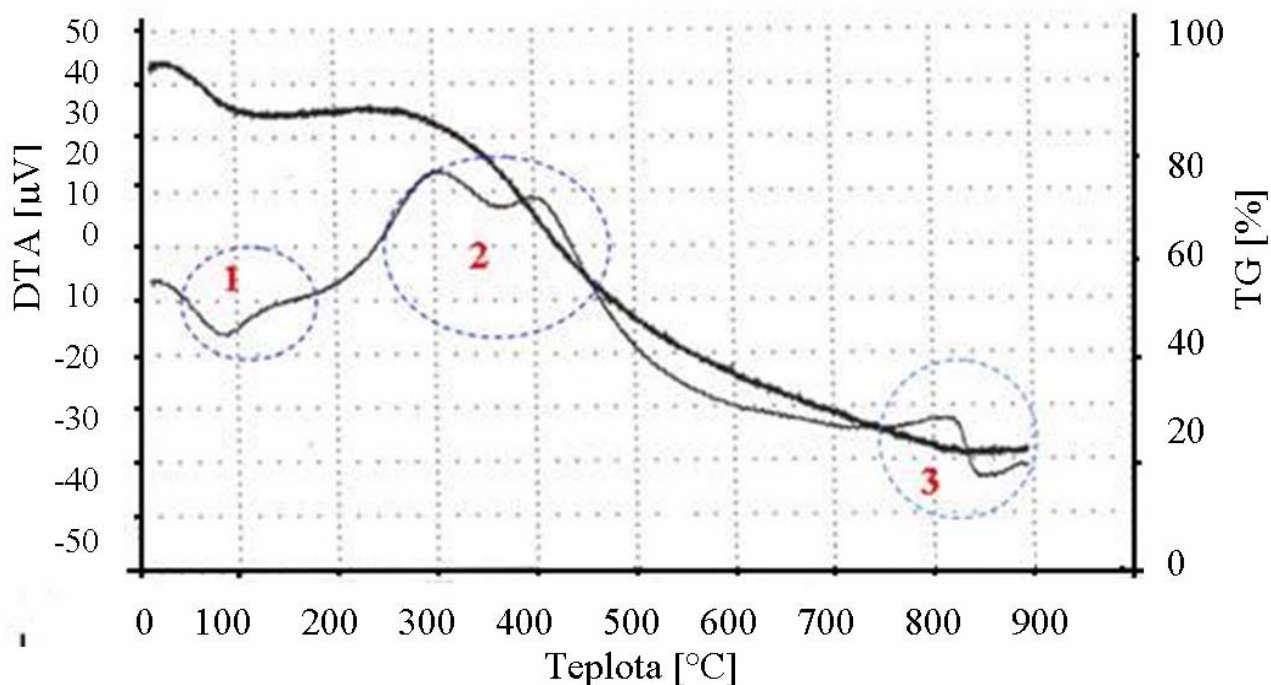
Přídavek xylitického uhlí do bentonitem pojené směsi by měl zaručit zdroj LC (rozhraní forma – kov) a ve vzdálenějším objemu formy by měl fungovat jako sorbent (vícenásobný účinek materiálu). V důsledku zvýšených teplot ve formě se může tato uhlíkatá masa tepelně zpracovat, tzn., zvyšuje se sorpční aktivita a tím může být docílen vyšší účinek sorbentu.

Pro účely této disertační práce bylo použito uhlíkaté L – aditivum, pro který je typický nízký obsah síry (Tab. 5), což je velice výhodné, jelikož při spalování síry během tepelné degradace formy nedochází k vývinu velkého objemu zdraví škodlivého oxidu siřičitého. Navíc množství síry, která může difundovat do kovu a snižovat jeho mechanické vlastnosti, je minimální (např. u LKG síra způsobuje degradaci grafitu).

Tab. 5. Složení L – aditiva

[% hm.]	Analytický vzorek	Vysušený (bezvodý) vzorek
Voda	16,48	
Popel	13,18	15,78
Hořlavina	70,34	84,22
Vodík	3,87	4,63
Uhlík	50,66	60,66
dusík	0,56	0,67
Kyslík	15,04	18,01
Síra (veškerá)	0,37	0,44
Prchavá hořlav.	35,16	42,10

Z termické analýzy DTA/TG (diferenční termická analýza/termogravimetrická analýza) vzorku (Obr. 9) je patrné, že při nižších teplotách se ze struktury odstraňuje voda (oblast 1, cca -13 % hmotnosti).



Obr. 9 DTA/TG L – aditiva

S rostoucí teplotou dochází k výraznému poklesu hmotnosti vzorku (oblast 2) spojeného se ztrátou prchavých hořavin V^{daf} , a to především alifatických uhlovodíků, karboxylových a fenolických skupin a nepatrným podílem aromatických uhlovodíků. Při teplotách okolo 600 °C byl detekován nárůst aromatického podílu a při teplotách okolo 800 °C se ve vzorku vyskytuje jen minimální podíl organických látek zastoupených pouze aromatickými uhlovodíky.

S ohledem na experimentálně stanovené teplotní pole (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**) byla na líci formy naměřena maximální teplota 1110 °C a ve vzdálenosti 25 mm od rozhraní forma – kov pouze 415 °C při silném tepelném namáhání (poměr forma ÷ kov = 4,33).

Z toho vyplývá, že při tepelné degradaci formy, by L –aditivum mělo být zdrojem především alifatických uhlovodíků s minimálním podílem aromatických uhlovodíků (např. BTEX), nebereme-li v úvahu blízké okolí rozhraní forma – kov, kde dosažená teplota dosahuje hodnot vyšších než 600 °C, ale aromáty jsou zpracovány na PC.

4.3.4 Antracit

Antracitem je označovaná vysoce prouhelněná (metamorfovaná) forma uhlí, typické černé barvy a jasného kovového lesku. Jako zástupce uhlí se využívá především v energetických aplikacích. Je pro něj typické, že během spalování neprodukuje velké množství kouře, jeho výhřevnost je vysoká. Proto patří mezi nejžádanější druh uhlí. v metalurgii se využívá k nauhličování tavenin. Tyto charakteristiky jsou důsledkem nízkého obsahu prchavých hořlavin ($\max. V^{\text{daf}} = 8 \%$) a vysokého množství pevně fixovaného uhlíku, minimální obsah $C^{\text{daf}} = 91 \%$ (Tab. 4).

Hodnota odraznosti $R_{\text{max}} 6 \%$ je hranicí mezi antracitem a metaantracitem, $R_{\text{max}} 10 \%$ je hranicí mezi metaantracitem a grafitem [64, 73].

Aplikace antracitu ve formovací směsi se s ohledem na jeho charakteristiku přímo nabízí. Z důvodu nízkého obsahu prchavých látek produkuje lesklý uhlík (LC) v omezené míře (cca 2 %), ale zároveň nemůže emitovat VOCs. Naopak funguje jako zdroj koksovitého zbytku. Z toho vyplývá, že antracit nemůže být použit jako samostatný (komplexní) nosič PC, ale pouze jako přísada k nosiči PC.

4.3.5 Hnědé uhlí

Hnědé uhlí patří mezi málo prouhelněná uhlí, z čehož vyplývá vysoký obsah vody a nízký stupeň aromaticity (poměr $C^{\text{at}}/H^{\text{at}}$). Hranice mezi hnědým a černým uhlím je kladena do hodnoty střední odraznosti vitrinitu $R 0,5 \%$, Hlavní aplikace hnědého uhlí spočívá v energetice (palivo) a dále jako prekurzor sorbentů [64, 69]. Z tohoto důvodu mělo hnědé uhlí (stejně jako L – aditivum) hrát ve formě roli nosiče pyrolýzního uhlíku (blízko líce formy) a ve vzdálenějším objemu formy podpořit sorpční účinek bentonitu. Pro naše účely bylo zvoleno hnědé uhlí, které je těženo jako jedno z mála hnědých uhlí v hlubinném dole Centrum (dodavatel Czech Coal, a.s.) s výrazně nízkým obsahem síry (1,18 % hm.)

4.3.6 „Mrtvý“ uhlík

„Mrtvý“ uhlík lze chápat jako amorfni uhlík, který je významnou surovinou v řadě průmyslových odvětví (gumárenství, výroba syntetického kaučuku, barvy, laky aj.). Tento materiál lze rozdělit na celou řadu druhů o specifických vlastnostech (zejména měrný povrch, velikost částic a struktura jejich agregátů) podle způsobu výroby. Pro účely této práce byl použit retortový typ, který je vyráběn spalováním dehtových aromatů, nesoucí označení Vulcan 3 fy. CS CABOT, spol. s r.o., ČR.

Jedná se o stabilní černé granule (z důvodu jednodušší manipulace se nepoužívá prášek) s pH 4 až 11 (pro neoxidovanou formu), s hustotou $1,7 - 1,9 \text{ g/cm}^3$ a sypanou hmotností $20 - 550 \text{ kg/m}^3$.

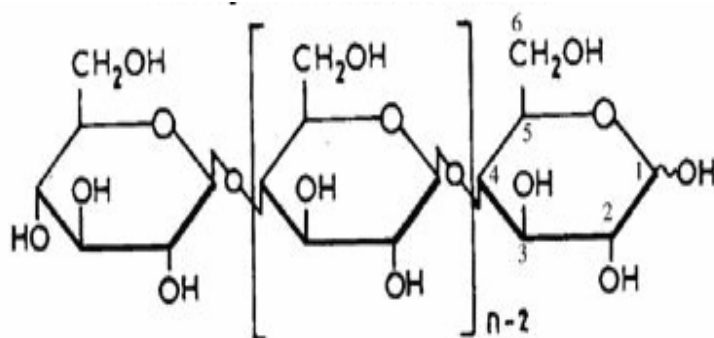
Ve slévárenské formě má mrtvý uhlík jednoznačný úkol a to zabezpečit funkci amorfního uhlíku [74 – 76].

4.3.7 Koksovité materiály

Jak už název napovídá, předpokládaný účinek těchto materiálů je ve formovací směsi jednoznačný, a to v garanci existence koksovitého zbytku ve formě, který kompenzuje napětí ve formě (mikrodilataci zrn ostřiva) a ucpává mezizrnové prostory. Bylo zamýšleno použít mleté koksy vyráběné různými způsoby, ale použít materiály, které se vyznačují chemickou a fyzikální stálostí a čistotou, materiály s nízkou vlhkostí a nízkým obsahem síry, např. metalurgické koksy nebo petrolkoks, což je pevný produkt karbonizace nedestilovaných zbytků tepelného zpracování ropy.

4.3.8 Celulóza a její deriváty

Celulóza je přírodní materiál, který je jednou ze základních složek živých organismů. Spolu s ligninem tvoří skelet vyšších rostlin. Z chemického hlediska se jedná o polysacharid, který je složen z monomérů (D – glukózy), které jsou navzájem spojené glykosidickou vazbou v poloze 1,4 β – v počtu 1400 až 10 000 stavebních jednotek (monomérů), tudíž relativní molekulová hmotnost celulózy je velká (okolo 200 000) [77, 78].



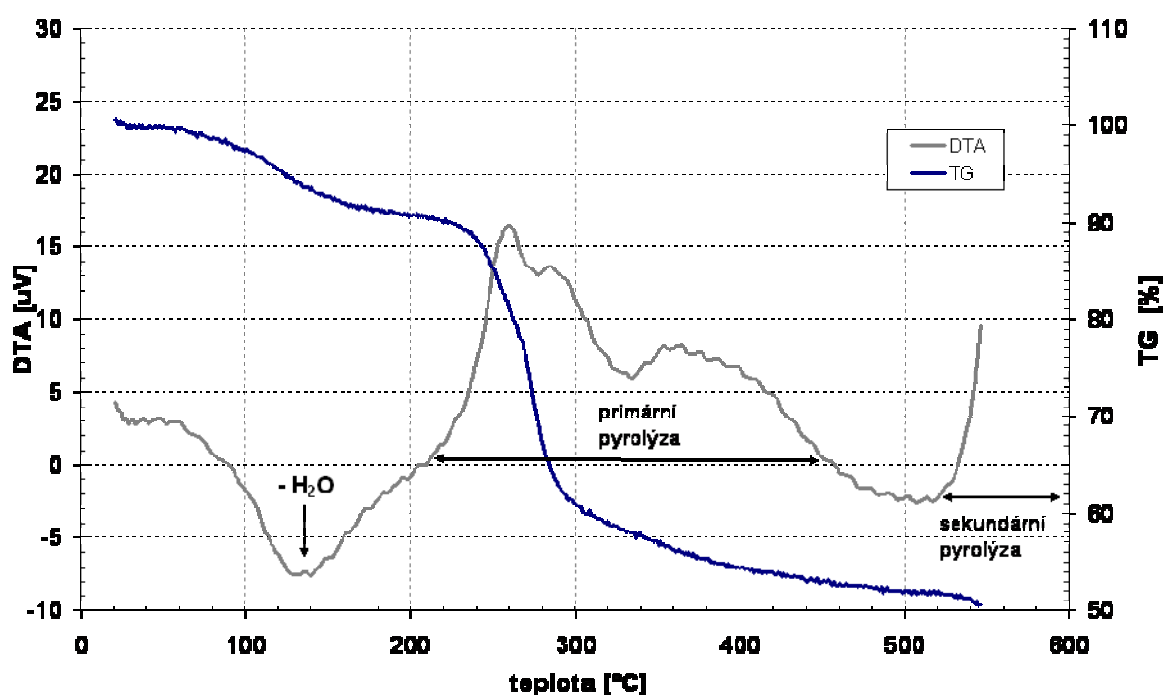
Obr. 10 Strukturní jednotky celulózy

Vzhledem k silným mezimolekulovým vazbám je celulóza nerozpustná v běžných rozpouštědlech (voda). Celulóza je také netavitelná, jelikož než dojde k tání, začíná tepelná degradace.

Rozpustit celulózu jde pouze v případě chemické úpravy (za snížení molekulové hmotnosti), čímž vzniká regenerovaná celulóza, která se od přírodní celulózy liší pouze v polymeračním stupni [77].

Při tepelné expozici se celulóza štěpí na glykosidické vazbě. Při dokonalém spálení je plynným produktem pouze CO_2 a vodní pára. Nedokonalé spalování – pyrolýzu lze rozdělit do dvou odlišných fází (Obr. 11).

Při nižších teplotách (tzv. primární pyrolýza, 200–400 °C) je odstraňována voda za vzniku anhydridu celulózy, snižuje se stupeň polymerace, vzniká CO a CO_2 .



Obr. 11 DTA/TG karboxymethyl celulózy

Při překročení teploty 300 °C je formován dehet obsahující především levoglukosan (1,6 – anhydro – β – D – glukopyranosa) a jiné anhydroglukosové sloučeniny. Další krok (nad 400 °C, tzv. sekundární pyrolýza) zahrnuje aromatizační procesy v důsledku dalších fyzikálně–chemických změn anhydrid celulózy a levoglukosanu za vzniku plynných uhlovodíků (benzen vzniká při teplotě okolo 500 °C). Druhý krok probíhá mnohem pomaleji než primární stupeň.

Z výše uvedeného mechanismu pyrolýzy celulózy vyplývá, že těkavé produkty vznikají především při vyšších teplotách (nad 400 °C).

Nicméně dehet celulózy se vypařuje pod teplotou 400 °C (majoritní podíl dehtu – levoglukosan má bod varu 280 °C) a během chladnutí a tuhnutí odlitku migruje do chladnějších míst formy, kde kondenzuje, čímž je zabráněno jeho pyrolýze a tvorbě VOCs. Oproti tomu černé uhlí a lignit vytvářejí dehet, který je méně těkavý než dehet celulózy, i těkavé uhlovodíky současně (nad 450 °C). Tento dehet setrvává v horkých oblastech formy a je zdrojem VOCs [32, 80 – 84].

Dle [85] snížení obsahu černého uhlí ve formě až o 40 % a přidavek 1 až 3 % celulózy vedl k poklesu emisí o 42 % (celkové emise), v případě benzenu o 61 %, přičemž nebyly zaznamenány vady z napětí. Z toho vyplývá, že výhody černého uhlí, které eliminuje vady z napětí, je možno dosáhnout i použitím celulózy.

Použití samotné celulózy ve formovací směsi je nereálné, jelikož celulóza není na rozdíl od svých derivátů ve vodě rozpustná. Výsledkem vhodné volby derivátů celulózy může být snížení emisních charakteristik formovací směsi při dosažení srovnatelných povrchově kvalitních odlitků a zvýšení mechanických pevností směsi. K optimálnímu využití vlastností jednotlivých derivátů je potřeba zvýšené množství vody [86].

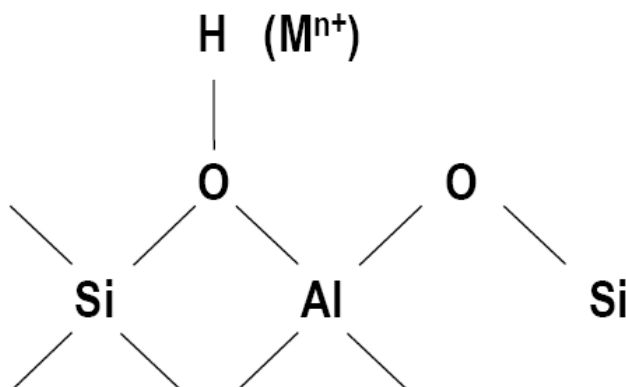
Pro účely tohoto výzkumu byly použity následující deriváty celulózy: karboxymethylcelulóza (CMC), její sodná sůl a ether derivát celulózy Aquavis 633, které na trh dodávají firmy Euro–Šarm spol. s r. o. a BARENTZ spol. s r. o. Důležitou podmínkou výběru byla rozpustnost derivátů ve vodě, která se odvíjí od způsobu výroby a typu derivátu. Jedná se o bílé až nažloutlé prášky různé granulometrie, které při rozpouštění tvoří roztoky o různé viskozitě, s hodnotou pH v intervalu 5,5 – 11,5 v závislosti na druhu derivátu celulózy.

4.3.9 Zeolity

Zeolity jsou hydratované hlinitokřemičitany alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Přírodní zeolity se řadí mezi tektosilikáty. Jejich stavba je založena na prostorově uspořádané kostře, základními stavebními jednotkami jsou tetraedry $(\text{SiO}_4)^{4-}$ a $(\text{AlO}_4)^{5-}$ vázaných vzájemným sdílením svých vrcholových atomů kyslíku (Obr. 12) [65].

Tvoří vzájemně propojené kanály a dutiny, které obsahují slabě vázané, tedy v podstatě pohyblivé molekuly vody a kationy alkalických kovů (Na, K, Li, Cs) a alkalických zemin (Ca, Mg, Ba, Sr), které vyrovnávají nenasycenou negativní valenci (substituce atomů Si^{4+} atomy Al^{3+}).

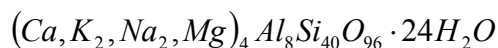
Spektrum využití zeolitů je velké, obdobně jako bentonity i zeolity jsou využívány jako sorbenty (molekulová síta), dále například jako katalyzátory [4, 87, 88].



Obr. 12 Struktura zeolitu

Ve slévárenské formě by měl zeolit doplňovat bentonit, především jako sorbent organických exhalací, ale také by měl zvýšit pojivové vlastnosti směsi. Otázkou zůstává, jaký vliv bude mít přídavek zeolitu na směs při oběhu JBS (podíl vyplavitelných látek, množství „rozdělovací“ vody a jiné) a jak náročné by bylo jeho řízení v rámci oběhu JBS.

Pro účely této práce byl zvolen přírodní zeolit (především z ekonomických důvodů) klinoptilolit (minerální forma, obsah nad 84 %) dodávaný Zeocem, a. s., Bystré, SR., jehož empirický vzorec je následující:



Jedná se o sivozelený zeolit, jehož molární poměr Si/Al dosahuje hodnoty 4,8 – 5,4 a měrná hmotnost 2,2 – 2,4 g/cm³. Vodu umístěnou v kanálových dutinách strukturní mřížky lze snadno vypudit postupným zahříváním (až 450 °C, probíhá ztráta krystalicky vázané vody a následná destrukce mřížky). Po vychladnutí dehydratovaného zeolitu je velmi snadná rehydratace v ovzduší nasyceném vodními parami. Tvrdost tohoto zeolitu je 1,5 – 2,5 (Mohrova stupnice), teplota měknutí je 1260 °C, jeho pH se pohybuje v intervalu 6,8 – 7,2. Hodnota měrného povrchu je 19,34 m²/g a zastoupení mikropórů (vliv na adsorpci v oblasti nízkých relativních tlaků) je 89,6 %.

5 LABORATORNÍ EXPERIMENTY

Před započítím samotného řešení problematiky bylo nezbytné vyjma fyzikálně – chemických vlastností definovat jednotlivé skupiny materiálů podle toho, jakou roli by měly ve formovací směsi zastupovat.

5.1 Prekurzory VOCs

Prekurzorem VOCs se rozumí potenciální nosič pyrolýzního uhlíku přidávaného do bentonitem pojené formovací směsi a jeho „schopnost“ produkovat těkavé organické sloučeniny při tepelné expozici. Byl sledován obsah absolutního množství sloučenin BTEX (na základě vnější kalibrace standardem ASTASOL – CH BTEX MIX–1). V případě, že se při pyrolýze uvolňuje ještě jiná látka organického původu, která nesplňuje definici BTEX, je také sledován celkový organický uhlík (TOC), který by měl tento nárůst emisí postihnout. Celkový organický uhlík byl stanoven elementární organickou analýzou na CHNS/O mikroanalyzátoru (ThermoFinnigan).

Analytické pyrolýzní experimenty byly prováděny na pracovišti Ústavu struktury a mechaniky hornin AVČR, za pomoci pyrolýzní jednotky CDS Pyroprobe 5150 propojené s plynovým chromatografem (kapilární kolona CP5 30m x 0,25mm x 25 µm) s hmotnostní detekcí DSQ II – Trace Ultra GC fy Thermo.

K reálné simulaci podmínek probíhajících ve formě byly zvoleny tři teploty pyrolýzy, a to: 500, 700 a 900 °C. Tento teplotní interval měl vystihnout veškeré důležité procesy odehrávající se ve formě.

Pyrolýzním experimentům byl podroben standardní nosič PC – ekosimix, dále pak L – aditivum, petrolkoks, hnědé uhlí a deriváty celulózy (Tab. 6).

Tab. 6. Pyrolýzní experimenty

C – přísada	Teplota pyrolýzy [°C]	Suma BTEX [ng/mg]	Celková suma BTEX [ng/mg]	BTEX [%]	TOC ^d [%]
Ekosimix	500	257	3678	100	79,19
	700	1413			
	900	2008			
L–aditivum	500	280	2715	73,8	61,38
	700	1148			
	900	1287			
Hnědé uhlí	500	120	764	20,8	51,02
	700	287			
	900	337			
petrolkoks	500	–	20*	0,5	88,01
	700	13			
	900	7			
Aquavis	500	29	551	14,9	35,81
	700	249			
	900	249			
CMC	500	28	668	18,2	26,91
	700	228			
	900	412			

Grafit, saze ani antracit nebyly této zkoušce podrobeny, jelikož se předpokládá, že grafit a saze jsou čisté formy uhlíku, tudíž, při jejich tepelné expozici nedojde k uvolnění žádných organických polutantů. Tento předpoklad platí i pro antracit, což je vysoce prouhelněné uhlí, které ve své struktuře obsahuje minimální množství prchavých hořlavín (max. $V^{\text{daf}} = 8 \%$).

Z Tab. 6 je patrné, že běžně používaný ekosimix (standard) je zdrojem největšího znečištění a to jak sumárně tak i při jednotlivých teplotách pyrolýzy. Nepatrný nárůst BTEX při teplotě 500 °C (cca o 8 %) při pyrolýze L – aditiva ve srovnání s ekosimixem je dán strukturou prekurzoru.

L – aditivum jakožto slabě prouhelněné uhlí obsahuje výrazně vyšší podíl těkavých látek, které se uvolňují při nižších teplotách, než černé uhlí, které tvoří základ ekosimixu.

V případě petrokoksu bylo detekováno nízké množství pyrolýzních produktů (BTX). Pro pyrolýzu při 500 °C nebyly kromě oxidu uhličitého v chromatogramu nalezeny žádné píky. Při vyšších teplotách bylo detekováno stopové množství sledovaných organických látek, což odpovídá původním předpokladům, že materiál „koksovitého charakteru“ bude uvolňovat jen minimální množství organických exhalátů, resp. bude obsahovat nepatrné množství prchavých hořlavin a naopak bude vykazovat vysoký obsah celkového organického uhlíku (TOC) a to především v důsledku vysokého obsahu pevně fixovaného uhlíku.

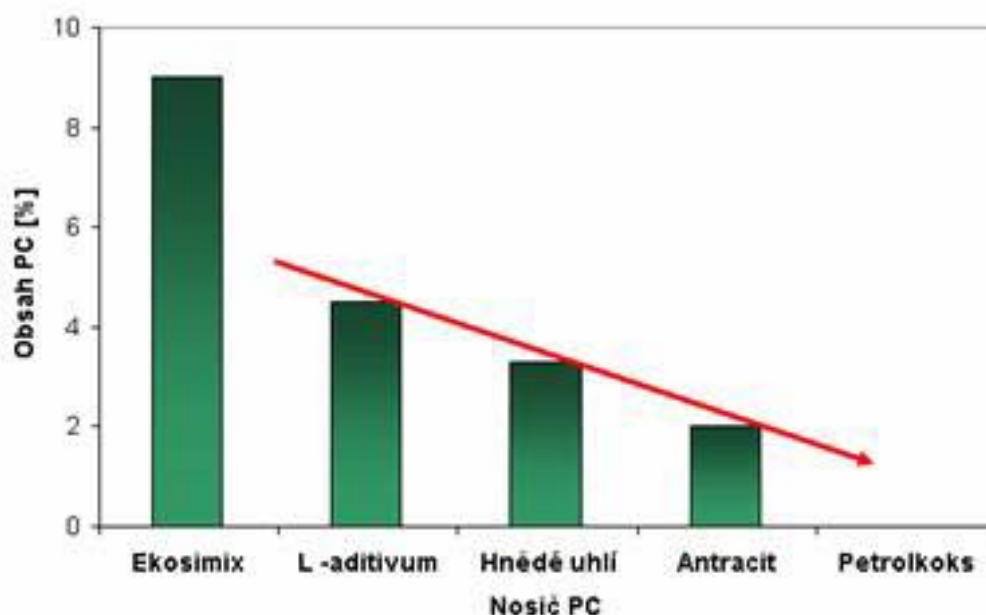
Mezi sloučeninami, které byly při pyrolýze derivátů celulózy uvolňovány převažovaly sloučeniny odvozené od cyklopentanu, resp. cyklopentanonu, zatímco látek fenolického charakteru (aromátů) bylo méně. Obě testované celulóзовé přísady emitovaly výrazně nižší objem BTX než standard, což podporuje jejich použití jako nosiče PC a potvrzuje teoretické předpoklady o pyrolýze materiálů na bázi celulózy (viz. kap. 4.3.8).

Přehled látek uvolněných studovanými materiály při pyrolýze a při jednotlivých teplotách je zahrnut v příloze (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**).

5.2 Prekurzory lesklého uhlíku (LC)

Obsah lesklého uhlíku je asi nejdůležitějším prvotním kritériem pro volbu vhodného nosiče pyrolýzního uhlíku, jelikož lesklý uhlík sehrává nezastupitelnou roli při formování povrchu odlitku na rozhraní forma – kov. V tomto okamžiku je nutné si uvědomit, že v této fázi hovoříme o čistých surovinách (nosičích PC) a ne formovacích směsích, u kterých se metodika stanovení PC nepatrně liší.

Obsah PC ve vzorku byl stanoven na základě upravené retortové zkoušky dle I. BINDERNAGEL (C.I.A.T.F.) na Katedře slévárenství VŠB – TU Ostrava. Pomocí této metodiky lze určit pouze obsah pyrolýzního uhlíku ve vzorku a v případě nutnosti identifikovat jednotlivé formy PC je nutné využít jiné metody. Množství uvolněného PC bylo porovnáno se standardem – ekosimixem (Obr. 13).



Obr. 13 Výtěžnost PC při použití různých zdrojů

Z výše uvedeného srovnání je patrné, že s rostoucím prouhelněním jednotlivých druhů uhlí, tj. s poklesem prchavých hořavin V^{daf} , klesá množství vyloučeného PC, což přímo koreluje s předpokladem, že lesklý uhlík vzniká z plynných uhlovodíků cestou heterogenní nukleace. Výjimkou je ekosimix, což není čistá forma uhlí (černé uhlí s příměsemi k docílení konstantní koncentrace PC v C – aditivu).

I když ekosimix produkuje výrazně nejvyšší objem PC, ani L – aditivum není zanedbatelným uhlíkatým aditivem, jelikož v tomto případě je výtěžnost lesklého uhlíku srovnatelná s méně kvalitním českým uhlím. S ohledem na ostatní charakteristiky se L – aditivum jeví jako vhodný doplněk pro směsné nosiče pyrolýzního uhlíku.

Ani nízké hodnoty výtěžnosti LC u petrolkoku a antracitu (do 2 % dle druhu vzorku) se nedají označit za nevyhovující, jelikož hlavním předpokladem těchto materiálů ve formě je tvorba neméně důležitého koksovitého zbytku.

Obsah procesního uhlíku nebyl stanovován pro grafit ani pro „mrtvý“ uhlík. Grafit má plnit funkci lesklého uhlíku, tudíž stanovení PC je v tomto případě bezpředmětné, stejně jako v případě „mrtvého“ uhlíku, který alternuje amorfní uhlík.

Dalším zkoušeným materiálem, který však není typickým „uhelným“ materiálem byla karboxymethylcelulóza (CMC). V literatuře je celulóza, resp. její deriváty uváděna jako materiál s nižší produkcí VOC (BTX), který kromě produkce PC je schopen nahradit černé uhlí i při produkci koksovitého zbytku, který zabraňuje vzniku vad z napětí [85].

Obsah pyrolýzního uhlíku se pohyboval v rozmezí 1,7 – 2,6 %, z tohoto hlediska lze CMC použít jako aditivum nosiče PC pro zvýšení výtěžnosti LC a snížení ekologické a hygienické zátěže.

5.3 Sorpční experimenty

K podpoření sorpčního účinku bentonitu obsaženého ve formě byly zvoleny dvě třídy materiálů. První skupinou jsou přírodní materiály (např. zeolity), které jsou obdobně jako bentonity řazeny mezi tektosilikáty, mají podobnou strukturu a určité pojivové schopnosti.

Druhá třída je pak tvořena materiály, které jsou prekurzory pro výrobu vysoce účinných sorbentů (aktivní uhlí), např. L – aditivum.

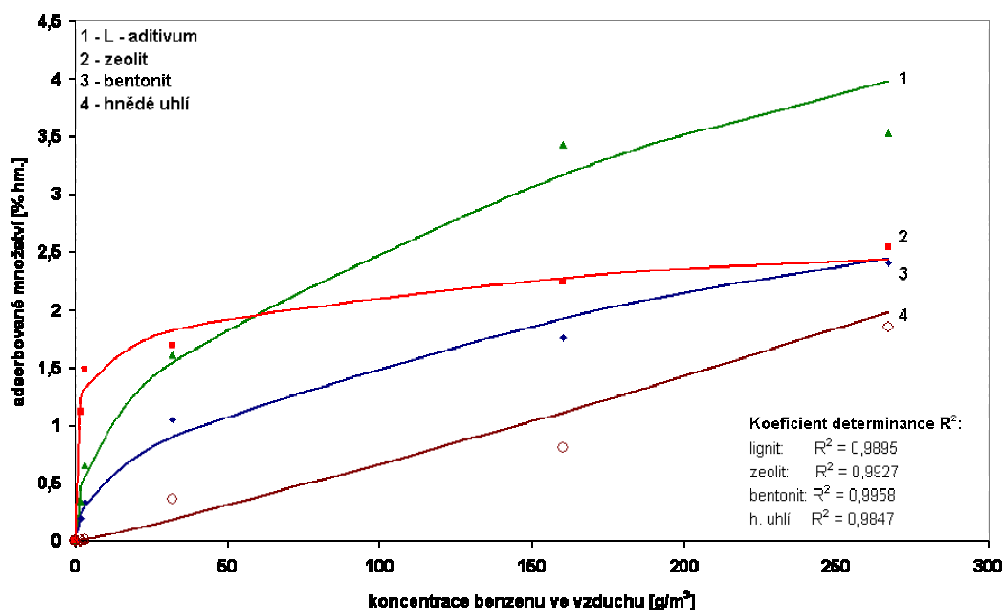
Při stanovení teplotního pole experimentální formy (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**) bylo zjištěno, že ve vzdálenosti 60 mm od líce je teplota formy po hodině chlazení odlitků 299 °C. Při této teplotě by však fyzikální sorpce, což pravděpodobně odpovídá mechanismu adsorpce VOCs na bentonitu, neprobíhala (fyzikální adsorpce se odehrává do 120 °C).

Aby byly alespoň částečně simulovány reálné podmínky formy, byla stanovena teplota sorpce na 60 °C. Sorpčním činidlem byl zvolen benzen. Vnitřní uspořádání benzenu představuje unikátní strukturu ve formě delokalizovaných elektronů, které jsou sdíleny všemi šesti uhlíkovými atomy. Vazba C – C je pevnější než vazba jednoduchá. Z důvodu, že benzen neobsahuje žádné postranní řetězce, které by mohly s okolím reagovat, jedná se o nejstabilnější látku ze skupiny BTEX. Navíc z literatury i praxe je známo, že benzen je majoritním podílem emisí BTEX.

Sorpční experimenty byly provedeny na Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT na průtokové sorpční aparatuře [90].

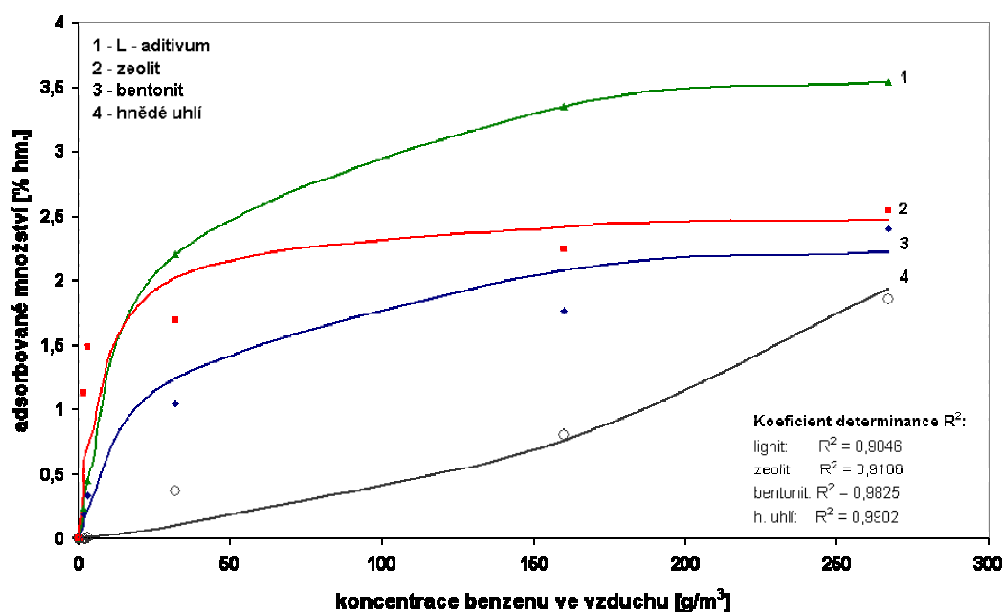
Sorpčním experimentům byl kromě bentonitu podrobeny zeolit a L – aditivum představující skupinu běžně používaných sorbentů, která byla doplněna o hnědé uhlí za účelem srovnání sorpčních schopností s L – aditivem, jelikož se v obou případech jedná o mladá, slabě prouhelněná, strukturně odlišná, ale v literatuře často zaměňována uhlí.

Graficky jsou sorpční experimenty znázorněny pomocí sorpčních izoterem. Existuje celá řada sorpčních modelů, pro účely této práce byly zvoleny dva jednoduché modely (Freundlichův a Langmuirův model), které by měly popsat chování vybraných sorbentů v celém rozsahu tlaku sorbovaného média.



Obr. 14 Adsorpční izotermy benzenu, Freundlichův model

Empirický model – Freundlichova adsorpční izoterma (Obr. 14), na rozdíl od Langmuirovy izotermy, není lineární ani při nízkých tlacích a při vysokých tlacích nevykazuje limitní hodnotu adsorbovaného množství.



Obr. 15 Adsorpční izotermy benzenu, Langmuirův model

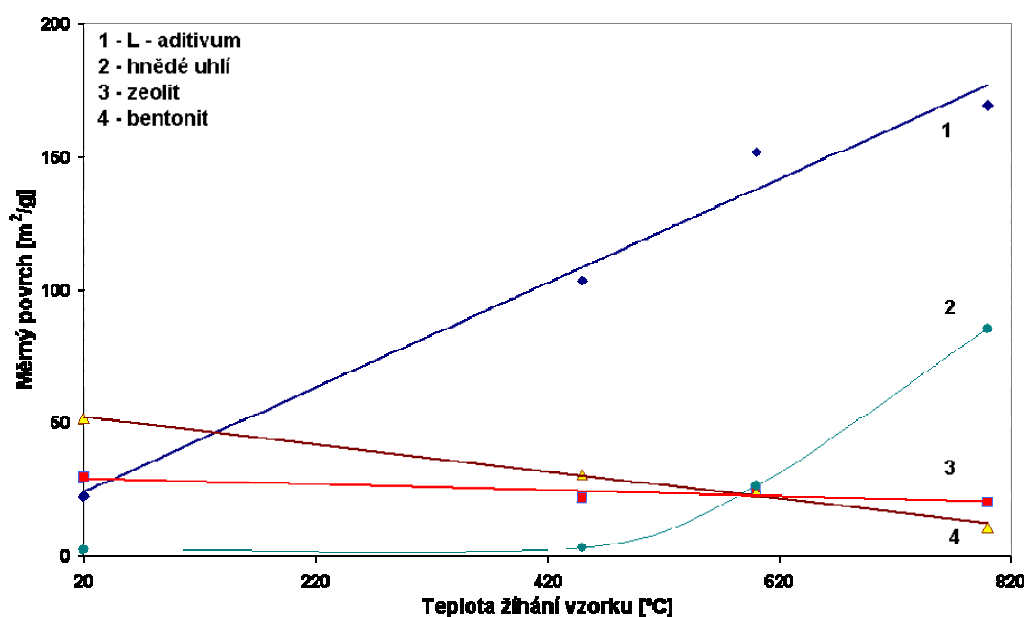
V případě Langmuirova modelu (Obr. 15) je adsorpční izoterma v oblasti nízkých tlaků lineární, v oblasti vysokých tlaků se adsorbované množství blíží limitní hodnotě.

Proto byly použity oba modely. Je patrné, že jako nejlepší adsorbent ve srovnání s bentonitem se v obou případech projevil L – aditivum a zeolit, naopak hnědé uhlí, které je v některých případech používáno jako prekurzor aktivního uhlí, své předpoklady nepotvrdilo.

Dalším parametrem sloužícím ke stanovení „kvality“ adsorbentu je stanovení měrného povrchu na základě měření BET izotermy (SORPTOMATIC series 1990, TermoFinnigan). Měrný povrch byl stanoven u všech výše uvedených materiálů, které byly vyžehány na různé teploty (450 °C, 600 °C a 800 °C = simulace reálné formy).

Zatímco u hlinitokřemičitanů s rostoucí teplotou dochází ke strukturním změnám a k poklesu měrného povrchu (v důsledku dehydratace, dehydroxylace a vzniku nových fází) a tím i k destrukci struktury, u uhlíkatých materiálů lze pozorovat výrazný nárůst měrného povrchu (Obr. 16), což odpovídá tepelné aktivaci (karbonizaci) materiálů, která se běžně u tohoto typu materiálu provádí za účelem zvýšení sorpční aktivity daného sorbentu.

Tento fakt podporuje použití L – aditiva nejen jako nosiče PC, ale také jako sorbentu, jelikož ve formě pravděpodobně dochází k jeho samovolné aktivaci a tak i k zvýšení sorpční účinnosti.



Obr. 16 Měrný povrch tepelně namáhaných sorbentů

Měření sorpčních izoterm benzenu bylo prováděno na teplem neupravených vzorcích, což vysvětluje nesoulad mezi měrným povrchem a sorpční kapacitou hnědého uhlí ve srovnání s bentonitem.

5.4 Diskuze výsledků laboratorních experimentů

Množství organických polutantů (BTEX) uvolněných během tepelného namáhání vybraných potenciálních uhlíkatých přísad odpovídá teoretickým předpokladům, vezme-li se v úvahu strukturní uspořádání, tj. prouhelnění (C^{daf}), stupeň aromatizace (C^{at}/H^{at}) a obsah prchavých hořavin (V^{daf}). Materiály, které by mohly být komplexní uhlíkatou přísadou, tj. ne pouze doplňkem (aditivem) jako grafit nebo petrolkoks, vykazují výrazně nižší obsah emitovaných BTEX (pokles o 26,2 % v případě L – aditiva) než standardní nosič pyrolýzního uhlíku – ekosimix.

Na straně druhé neprodukují tak výrazné množství lesklého uhlíku, ale v případě L – aditiva obsah uvolněného pyrolýzního uhlíku ($PC = 4,5 \%$) odpovídá některým méně kvalitním českým uhlím.

Výtěžek materiálů na bázi polysacharidů (deriváty celulózy) jsou ve srovnání s černým uhlím výrazně nižší (průměrná hodnota $PC = 2,1 \%$), naopak mohou sloužit jako aditivum nosiče PC s výrazně nižším objemem emitovaných organických exhalátů (BTEX). Další otázkou zůstává, zda se v reálných podmínkách potvrdí literární předpoklad o zastoupení černého uhlí deriváty celulózy při kompenzaci vad z napětí tvorbou polokoksu, jelikož materiál vzniklý při pyrolýze těchto polysacharidů nevykazoval typický „koksovitý“ charakter.

Testování potenciálních sorbentů potvrdila výrazně lepší sorpční potenciál L – aditiva i zeolitu ve srovnání se standardem – bentonitem, a to v obou modelových případech. Nárůst adsorbovaného množství benzenu zeolitem vůči bentonitu činil 5,8 % a v případě L – aditiva dosáhl až 47,1 %. Myšlenka použití hnědého uhlí se nepotvrdila, hnědé uhlí v neupravené (tepelně neaktivované) formě adsorbovalo výrazně nižší množství benzenu. Ze závislosti hodnoty měrného povrchu vzorku na teplotě je patrné, že sorpční kapacita hnědého uhlí se výrazně zvýší až tepelnou aktivací, která je ekonomicky náročná (nutné teplo).

Potenciál být adekvátní součástí směsného bentonitového pojiva tak potvrdilo L – aditivum (prekurzor PC i výhodný sorbent = dvojí účinek), své kvality potvrdil i zeolit. Ostatní testované materiály mohou sloužit jako aditiva směsných bentonitových pojiv za účelem zvýraznění vybraných charakteristik. Otázkou zůstává vliv jejich přítomnosti v pojivu na mechanické vlastnosti formovací směsi.

6 METODIKA POLOPROVOZNÍCH EXPERIMENTŮ

Předstartovní experimenty vykreslily potenciál použití jednotlivých materiálů ve směsných bentonitových pojivech. Dalším stupněm řešení problematiky této disertační práce byly poloprovozní experimenty, které zahrnovaly stanovení technologických vlastností formovacích směsí s novými pojivy („provozuschopnost“ směsí). V případě osvědčení navrženého pojiva byly směsi s těmito pojivy použity v poloprovozním měřítku za účelem sledování vlivu složení nového pojivového systému na ekologii a hygienu pracovního prostředí a dále na technologické parametry, tj. vliv složení pojiva na kvalitu odlitku.

6.1 Stanovení mechanických vlastností JBS

Technologické vlastnosti JBS byly hodnoceny na základě běžně používaných metod testování JBS. Směsi byly připraveny na kolovém mísiči MK 00, obsah vody ve směsi byl řízen podle hodnoty spěchovatelnosti ($47 \pm 2 \%$), která byla stanovena na normovaném přístroji – pěchovadle (+GF+, typ PRA Sand Rammer). Kontrolní vlhkost směsi byla stanovena standardně (hmotnostní úbytek při teplotě 105°C do konstantní hmotnosti). K realizaci technologických zkoušek byly použity normoválčky o průměru 50 mm a výšce $50 \pm 0,3$ mm.

V první řadě byla stanovena pevnost v tlaku (vaznost), která poukazuje na odolnost směsi za syrova proti deformaci v ose válce podstavy. Je silně ovlivněna obsahem vody i pojiva. Další sledovanou mechanickou vlastností byla pevnost ve štěpu, která je definována odolností směsi proti deformaci ve směru příčném k ose válce. Tato zkouška, která byla stanovována stejně jako vaznost na měřicím přístroji LRU – 2e, tedy definuje odolnost proti rozrušení v tahu a určuje skutečné pojivové schopnosti bentonitu. Vyjádřením podílu pevnosti ve štěpu a vaznosti byla stanovena houževnatost, která je měřítkem optimálních vlastností směsi i kvality bentonitu, její kritická hranice je 22 %. Nízké hodnoty houževnatosti přímo souvisí s problémy při vytahování modelu z forem, a manipulací s jádry a formami. Asi nejobjektivnější zkouškou je stanovení pevnosti v tahu v kondenzační zóně vody (KZV), která poukazuje na kvalitu použitého bentonitu, stupeň jeho natrifikace, míru otravy bentonitu (podíl pasivovaného bentonitu) a také vliv zhuštění směsi. Pevnost v KZV byla stanovována na (+GF+, typ SPNF). Pro dokreslení pevnostních charakteristik byl empiricky stanoven podíl účinného bentonitu (UB) podle HRUŠKY:

$$UB = \sqrt{0,1 \cdot \sigma_d \cdot w}$$

UB [%] – účinný bentonit

σ_d [kPa] – vaznost v tlaku

w [%] – vlhkost směsi

Hodnota UB udává, jaký podíl aktivního bentonitu spolupracuje na vaznosti směsi. Osychavost směsi byla stanovena pomocí zkoušky otěru normoválečku (váhový úbytek/1 min). Z nepevnostních charakteristik byl dále stanovován obsah pyrolýzního uhlíku ve směsi (zkouška dle BINDERNAGEL, C.I.A.T.F.), pH a vodivost vodného výluhu nad směsí [2, 91].

6.2 Metoda pro stanovení objemu organických emisí JBS

Pro stanovení koncentrace organických polutantů (zejména BTEX) bylo sestaveno experimentální zařízení, které lze rozdělit na dvě základní části:

- forma se zkušebním odlitkem a mobilním krytem
- sorpční aparatura pro odběr plyných a kapalných produktů (paroplynové fáze)

6.2.1 Forma se zkušebním odlitkem

Modelové zařízení (Obr. 17) bylo navrženo tak, aby bylo možno měnit tloušťku zkušebního litinového odlitku (s), která ovlivňuje míru tepelné expozice formy, tj. tepelného namáhání formy (poměr forma/kov = 2 ÷ 22).

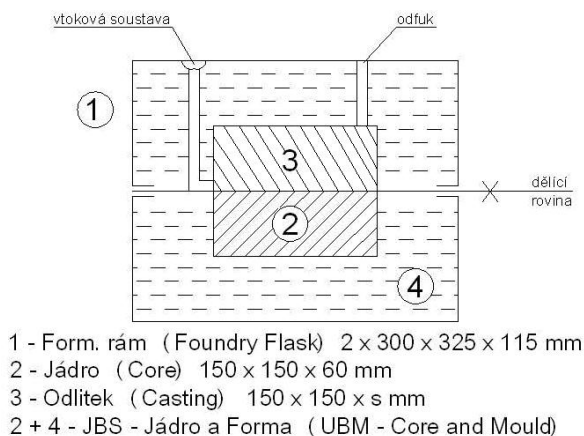


Schéma modelového odlitku a formy
Obr. 17 Forma se zkušebním odlitkem

Reálna forma se založeným jádrem

Jako grafitizující slitina železa byla odlévána šedá litina EN GLJ–200, přičemž bylo striktně dbáno na konstantní teplotu lití (interval teplot lití 1342 – 1369 °C, měřeno v pánvi). Modelové zařízení i forma se zkušebním odlitkem bylo navrženo tak, aby bylo usnadněno měření teplotního pole jader různé tloušťky (10÷100 mm) ([Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.](#)), a tím bylo možno sledovat jednotlivé procesy probíhající ve formě (velikost a pohyb kondenzační zóny vody a stupeň degradace uhlíkatých přísad a dehydroxylace montmorillonitu) a zároveň sledovat změnu jednotlivých dějů při různém tepelném namáhání.

6.2.2 Sorpční odběrová aparatura

Z obecného hlediska stanovení těkavých organických sloučenin zahrnuje odběr celého (absolutního) objemu plynného vzorku nebo částečného (parciálního) objemu plynu na vhodně zvolené adsorbenty (podle povahy adsorbovaného média) [92]. Sorpční aparatura pro odběr paroplynové fáze byla odvozena na základě metodiky organizací US EPA a NIOSH pro odběr a stanovení VOCs a literární rešerše [92 – 98].

Základním prvkem sorpční aparatury, resp. větve I., jsou sériově uložené vícesekční sorpční trubičky pro zachycení organických sloučenin (Obr. 18), které byly naplněny aktivním uhlím (Anasorb SKC, 200/400 mg). Vícesekčních trubiček (pracovní a záchytná sekce) bylo použito za účelem sledování, zda nedochází k tzv. „průrazu“ adsorbentu (vlivem přesycení povrchu adsorbentu nebo vlivem vlhkosti).

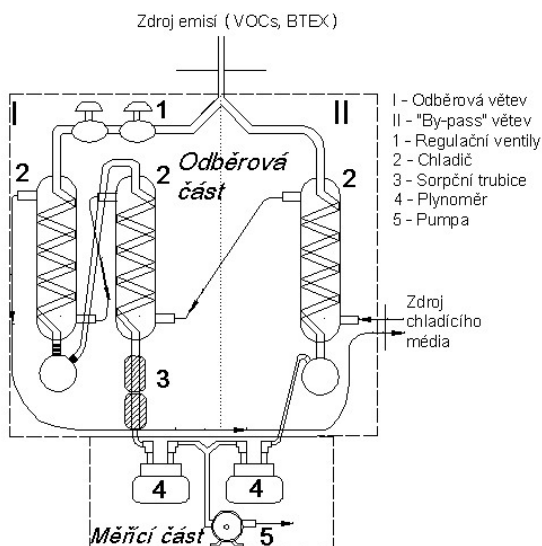
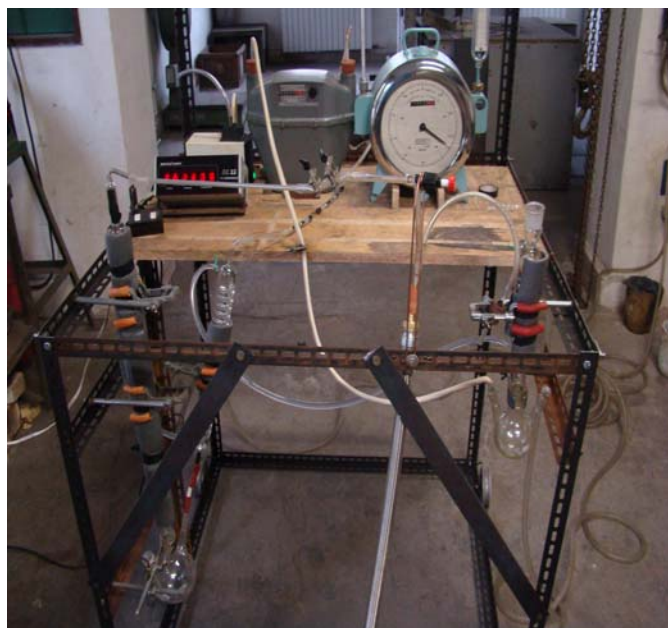


Schéma odběrové aparatury



Odběrová aparatura

Obr. 18 Sorpční odběrové zařízení

K odstranění vlhkosti (vodní páry) z pyrolýzního plynu, která by mohla snížit účinnost sorpce organických látek, byl před sorpční trubice předřazen kondenzační člen, který chladí proud plynu na teplotu 20 °C [94]. Konstantní objem plynu (20 dm³) [94] byl odebírán po dobu 1 hod [99]. Tímto způsobem byl odebírán parciální podíl pyrolýzního plynu uvolněný formou. Druhá větev sorpční aparatury sloužila k měření zbytkového objemu plynu uvolněného směsí v průběhu chladnutí odlitku. Součtem parciálního objemu V_P a zbytkového objemu plynu V_Z se získá celkový objem plynu V_C , který definuje celkové množství pyrolýzního plynu uvolněného formou v průběhu chladnutí odlitku.

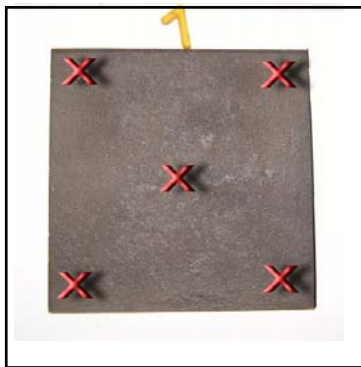
$$V_C = V_P + V_Z$$

Obsah BTEX zachycených na sorpčních trubicích (v paroplynové fázi) byl stanoven na plynovém chromatografu GC/MS HP 5890 Series II s detektorem MSD 5971 a kolonou DB x LB 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm ve spojení s termální desorpcí Short Part Thermal Desorption Model TD – 4. Po odlití a vychladnutí odlitku byl kvartací odebrán analytický vzorek ze směsi tvořené formovací a jádrovou směsí. v takto odebraných analytických vzorcích byly stanoveny koncentrace BTEX [100, 101].

6.3 Metoda pro stanovení povrchové kvality odlitku

Ve snaze posoudit vhodnost použití nových kompozitních bentonitových pojiv byl sledován vliv složení nově vyvinutého pojiva na kvalitu povrchu odlitku. Povrchovou kvalitou odlitku se rozumí tzv. drsnost povrchu, která je vyjadřována pomocí střední aritmetické drsnosti R_a ; udává se v [µm].

Hladkost povrchu byla stanovována na konstantní měrné ploše odlitku (150 x 150 mm, 0) od jádra, které tvořilo spodní část formy.



Obr. 19 Umístění měřených bodů povrchu odlitku

Forma i jádro bylo přechováno ze stejné směsi, jádro bylo formováno na konstantní stupeň zhuštění (na konstantní objemovou hmotnost $1600\text{--}1610\text{ kg/m}^3$). Měrná plocha odlitku (od jádra) byla očištěna pouze pomocí ocelového kartáče. Vlastní měření drsnosti probíhalo komparační metodou pomocí etalonů SVÚM [102] a s pomocí digitálního přístroje Mitutojo Surftest 211 (Jap.) po předem stanovených trajektoriích povrchu (průměr z pěti měřících míst v jedné trajektorii).

7 POLOPROVOZNÍ EXPERIMENTY

Na základě výsledků dosažených v předstartovních experimentech (viz kap. 5) byla definována řada formovacích směsí se směsným (kompozitním) bentonitovým pojivem.

Podíl jednotlivých komponent směsného bentonitového pojiva byl volen tak, aby bylo dosaženo optimálních provozních podmínek, tj. pro syrové směsi se podíl bentonitu pohybuje v rozmezí 7 – 10 hm.d. Druhým kritériem bylo množství vyloučeného pyrolýzního uhlíku, jehož optimální koncentrace ve směsi se pohybuje v intervalu 0,2 – 0,4 % (stanoveno na základě množství PC produkovaného čistými surovinami).

7.1 Mechanické vlastnosti bentonitových směsí

Před samotnými licími experimenty je důležité stanovit základní mechanické vlastnosti formovacích směsí s novými pojivy (viz kap. 6.1). Je nezbytně nutné, aby kromě požadovaných vlastností (snížení BTEX aj.), vykazovaly nové formovací směsi určitou „provozoschopnost“ (manipulační pevnost atd.).

Vztahy mezi jednotlivými charakteristikami směsí o různém složení („pavoučí“ diagramy) byly vyjádřeny relativně, tj. v procentech.

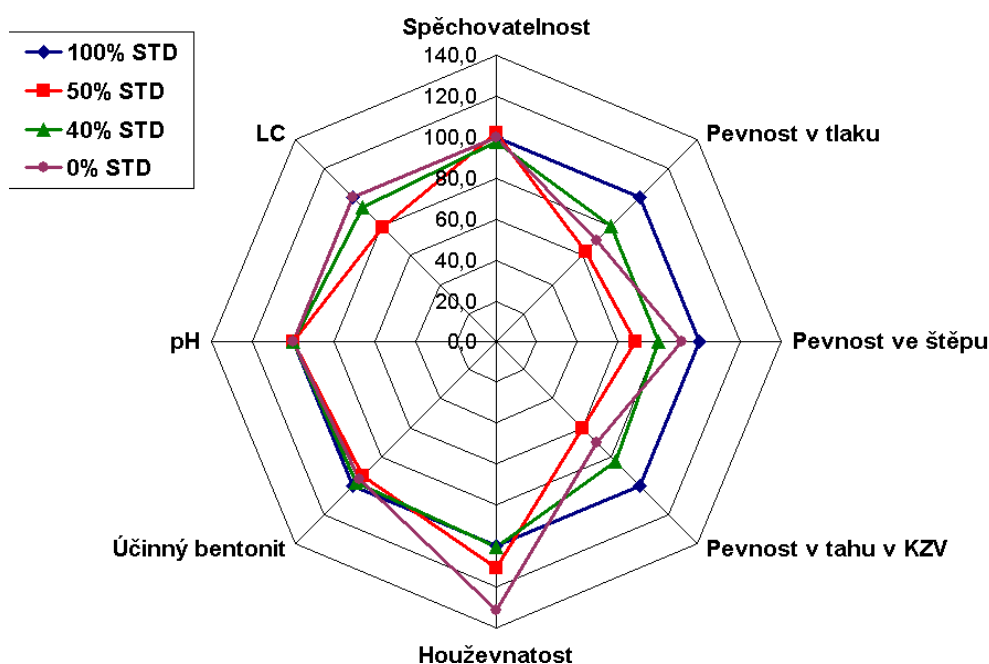
7.1.1 Substitute standardního nosiče PC

V navržených směsných bentonitových pojivech lze definovat dvě základní složky. První složku představuje určitá forma bentonitu, která je doplněna o prekurzor pyrolýzního uhlíku (PC) – druhá složka, který je tvořen jediným materiálem nebo směsí materiálů zajišťujících jednotlivé pyrolýzní produkty.

S ohledem na závěry laboratorních experimentů (viz. kap.5.4) bylo rozhodnuto o využití L – aditiva jako přímého substituentu černého uhlí (standardu), který bude doplněn o materiály, které v důsledku svých specifických vlastností a chování ve formě zvyšují účinek L – aditiva jako adekvátního nosiče PC při souběžném dosažení zlepšených ekologických a hygienických podmínek a povrchové kvality odlitku.

Byla sledována závislost poklesu standardu (černého uhlí) ve formovací směsi v koncentračním intervalu 0 – 100 % a dopad těchto změn na vybrané mechanické vlastnosti JBS (Obr. 20). Na základě studované závislosti (kompenzace černého uhlí ve směsi L – aditivem) je možné stanovit optimální koncentraci L – aditiva.

Vlhkost jednotlivých formovacích směsí byla řízena na základě konstantní spěchovatelnosti ($47 \pm 2 \%$).



Obr. 20 Fyzikálně – chemické vlastnosti JBS s rozdílným obsahem černého uhlí

Ani významný pokles standardního nosiče pyrolyzního uhlíku (až 100 %) nepřinesl výrazné snížení mechanických vlastností JBS. Odchyly hodnot jednotlivých parametrů jsou dány chybami měření vzniklých v důsledku metodiky stanovení veličin a nalézají se v intervalu spolehlivosti jednotlivých hodnot. Z toho vyplývá, že optimální koncentrace L – aditiva (na základě úbytku černého uhlí – standardu) je dána pouze požadavkem na míru snížení ekologických charakteristik JBS, náklady na formovací směs a chování formovací směsi v reálných podmínkách výroby, které nelze definovat výše uvedenými parametry (míra osychání směsi v čase, „životnost“ směsi aj.).

7.1.2 Náhrada lesklého uhlíku

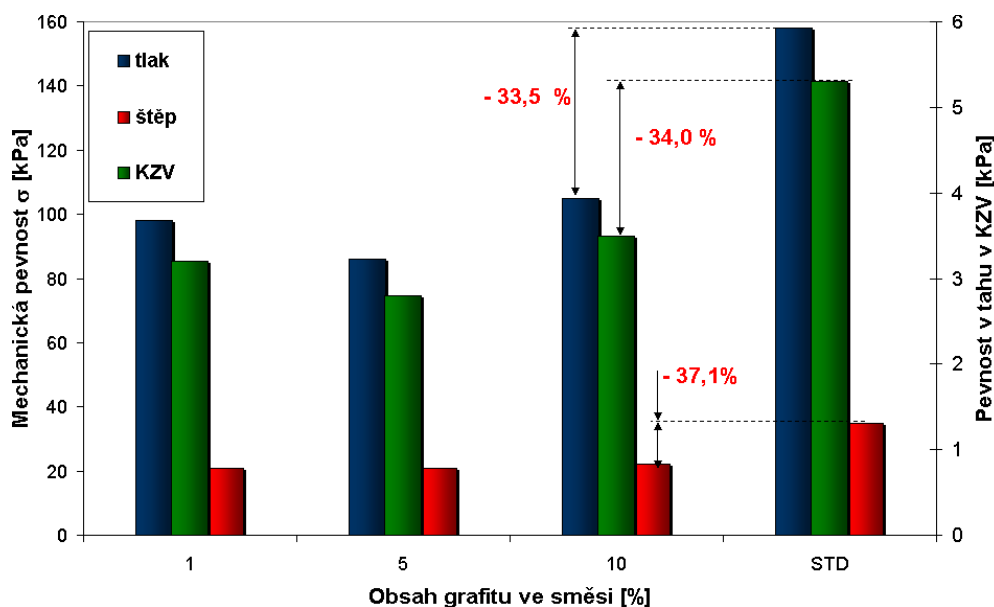
Hlavním důvodem přidavku uhlíkatých přísad do JBS je vznik lesklého uhlíku během tepelné expozice formy. Vznik tohoto technologicky důležitého materiálu je však spojen především se zhoršením ekologických a hygienických podmínek.

Možnou variantou výtěžku lesklého uhlíku bez doprovodných komplikací je náhrada lesklého uhlíku čistým grafitem v odpovídající formě, který vykazuje podobné strukturní i fyzikálně – chemických vlastnosti.

Patentem ošetřené využití grafitu [56] hovoří o přídavku 0,1 – 20 % hm. na podíl bentonitového pojiva pro dosažení daných charakteristik JBS.

Pro účely této práce byl studován přírůstek grafitu ve směsi v intervalu koncentrací 0 – 10 % hm. na podíl bentonitového pojiva. Vyšší koncentrace grafitu nebyly použity z důvodu vysokých pořizovacích cen grafitu, které by při vyšší spotřebě grafitu prodražily potenciální bentonitové pojivo nad únosnou mez.

Standardem (STD) byla zvolena směs, ve které byl obsah ekosimixu, který představuje optimální C – přísadu i z hlediska mechanických vlastností, snížen na 50 % a nahrazen L – aditivem (\Rightarrow snížení optimálních vlastností). Nárůst koncentrace grafitu ve směsi se výrazně neprojevil v mechanických pevnostech formovacích směsí (Obr. 21).



Obr. 21 Vliv obsahu grafitu na vlastnosti JBS

I když maximálních hodnot mechanických pevností bylo dosaženo při nejvyšší koncentraci grafitu (10 % hm.), ve srovnání se standardem, dosažené pevnosti představovaly 60 až 70 % optima (63 % v případě pevnosti v tahu v kondenzační zóně vody).

Naopak byla potvrzena nesmáčivost grafitu vodou, která se projevila poklesem rozdělovací vody (na 76 % původního obsahu vody) s rostoucím obsahem grafitu ve směsi při konstantní spěchovatelnosti (47 ± 2 %).

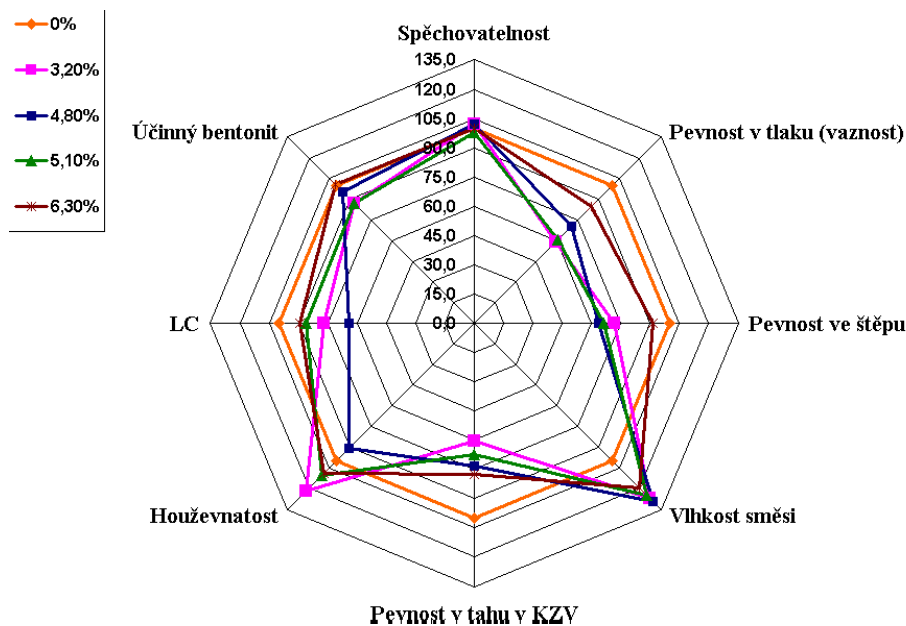
„Životnost“ formovacích směsí byla však nízká, směsi rychle osychaly a byly „krátké“. Z těchto důvodů byly formovací směsi s grafitem dále testovány v poloprovozních podmínkách v omezeném měřítku.

7.1.3 Náhrada amorfního uhlíku

I když se kvalita nosičů PC posuzuje zejména množstvím vyprodukovaného lesklého uhlíku (LC), při formování povrchu odlitku jsou důležité všechny pevné pyrolýzní produkty. Amorfni uhlík, který napomáhá vzniku hladkého povrchu odlitku zejména zvýšenou oolitizací zrn ostřiva, lze přímo substituovat „mrtvým“ uhlíkem (stejně strukturní uspořádání).

Optimální koncentrace „mrtvého“ uhlíku ve směsi vychází z předpokladu, že tento materiál je pouze přídavkem nosiče PC, proto jeho koncentrace ve směsi (vztaheno na podíl nosiče PC ve směsi) nepřesahuje 7 % (na základě dosažení optimální koncentrace PC ve směsi).

Ke stanovení nejpriznivější koncentrace „mrtvého“ uhlíku ve směsi byly navrženy formovací směsi s různým podílem amorfního uhlíku (0 – 6,3 %, 0 % = směs se standardním nosičem PC – ekosimixem) a definovány základní mechanické vlastnosti JBS (Obr. 22).



Obr. 22 Přínos „mrtvého“ uhlíku v JBS

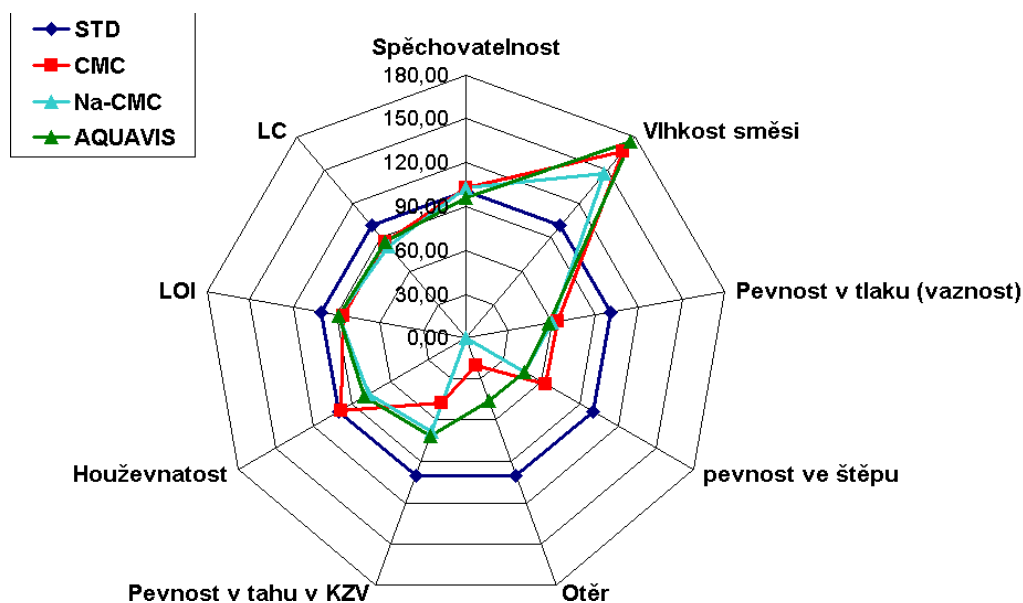
Porovnáním mechanických vlastností JBS (Obr. 22) je patrné, že velmi vhodná koncentrace „mrtvého“ uhlíku v jednotné bentonitové směsi je 6,3 %.

S rostoucím podílem tohoto materiálu ve směsi rostou jak pevnostní charakteristiky (pevnost v tlaku i štěpu), tak především pevnost v tahu v zóně kondenzace vody (4,10 kPa při 6,3 % C – materiálu), která definuje bentonitová pojiva z hlediska odolnosti směsi proti vadám z napětí. Směs s optimální koncentrací této C – přísady (6,3 %) se blíží mechanickými vlastnostmi standardu (z 96 %), přičemž podíl černého uhlí (ekosimixu) ve směsi byl snížen o 33,3 %. Tento úbytek by se měl projevit v objemu organických polutantů BTEX

emitovaných formou. Kromě velmi dobrých mechanických vlastností, byla směs „živá“ více než 2 hodiny, čímž se zlepšuje manipulace s formou v reálné výrobě.

7.1.4 Přídavek polysacharidů

Využití polysacharidů ve formovací směsi je složitější než u ostatních potenciálních komponent kompozitních bentonitových pojiv. Aplikace polysacharidů je silně závislá na volbě vhodného derivátu (na jeho fyzikálně – chemických vlastnostech) a způsobu přípravy směsi, tj. na způsobu navlhčení a množství rozdělovací vody. Přídavkem derivátu do směsi došlo po třech minutách míchání formovací směsi k poklesu spěchovatelnosti. Proto k dosažení optimálních fyzikálně – chemických vlastností bentonitem pojené formovací směsi je nutné zvýšit obsah rozdělovací vody, aby směsi nebyly „krátké“. Naopak tímto způsobem přípravy jsou směsi „živé“; i po 120 min lze s nimi formovat bez výrazné ztráty základních vlastností. Přídavek derivátů celulózy přináší výrazné změny ve vlastnostech JBS ve srovnání se standardem (Obr. 23).



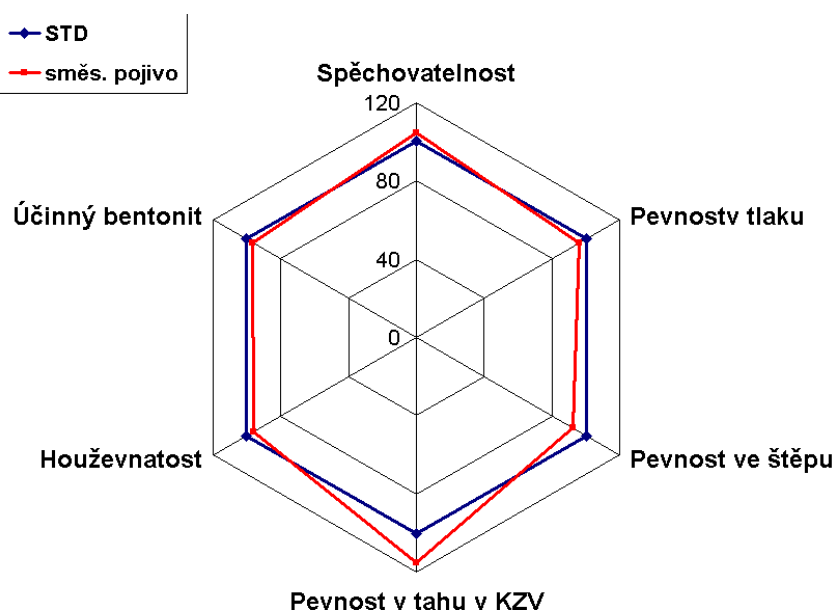
Obr. 23 Vliv přídavku celulózy na JBS

Hlavním rysem je již dříve zmiňovaný nárůst vlhkosti (až o 2 % vlhkosti) při konstantní spěchovatelnosti (47 ± 2 %), byly sníženy vaznosti v tlaku i ve štěpu. Pevnost v tahu v KZV byla ve srovnání se standardem také snížena výrazně (až o 53 %), ale i tak dosahovala v praxi běžných hodnot. Ztráta žíháním (LOI) nevykazovala markantní rozdíly. Naopak výrazně se zvýšila soudržnost (odolnost proti erozi) směsi dána otěrem, který nabýval v některých případech nulových hodnot, což je pravděpodobně způsobeno strukturou polysacharidů.

7.1.5 Přídavek hlinitokřemičitanů

Hlinitokřemičitany se v této souvislosti rozumí zeolity, které by měly kromě ověřených sorpčních vlastností (viz. kap. 5.3) podpořit pojivové schopnosti bentonitu (podobné strukturní uspořádání) a tím snížit množství bentonitu ve směsi při zachování mechanických vlastností JBS.

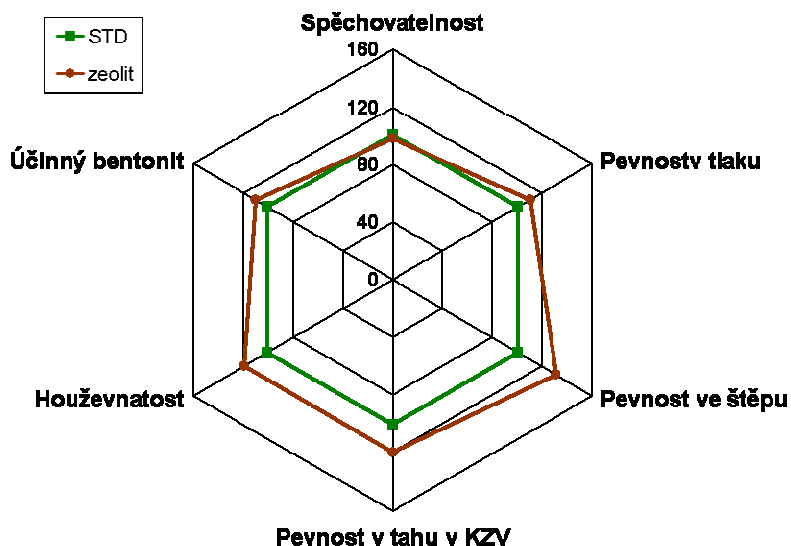
Za tímto účelem byly srovnány dvě bentonitové směsi s 10 hm. díly pojiva (Obr. 24) s rozdílným složením (standard – směs I = 10 hm. d. bentonitu, směs II = 8 hm. d. bentonitu + 2 hm. d. zeolitu).



Obr. 24 Účinek zeolitu v JBS

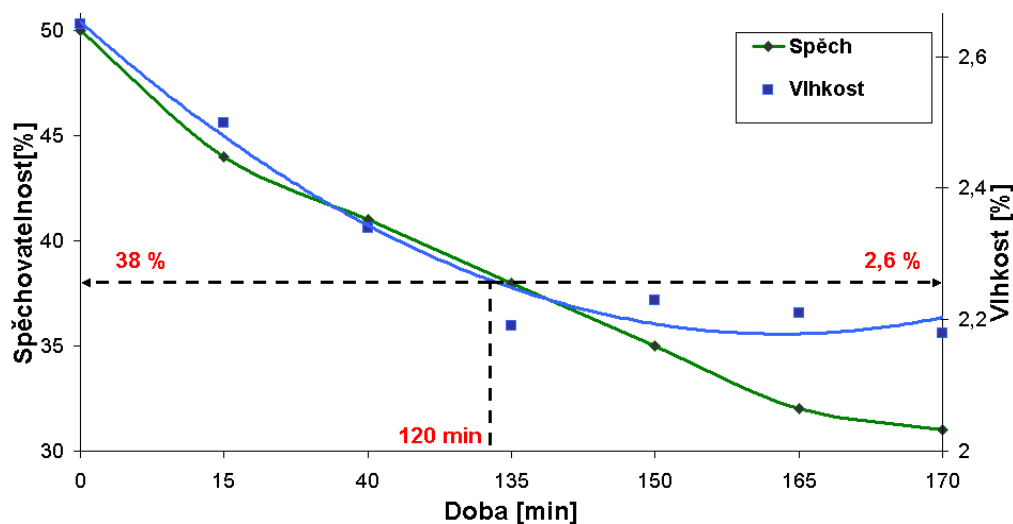
Ze srovnání obou testovaných směsí je patrné, že přídavek zeolitu do směsi umožňuje snížení podílu bentonitového pojiva ve formovací směsi, přičemž mechanické vlastnosti směsi zůstanou zachovány (rozdíl o 1 %). Významný rozdíl lze nalézt pouze v nárůstu pevnosti v tahu v kondenzační zóně vody (KZV), tento fakt jen podporuje použití zeolitu.

Kladný účinek přídavku zeolitu z hlediska aplikovatelnosti formovací směsi byl potvrzen při srovnání dvou bentonitových směsí, jejichž složení bylo odvozeno na základě směsného bentonitového pojiva (standard) úspěšně testovaného v reálné výrobě (kap.8.2, Obr. 25)



Obr. 25 Účinek zeolitu v reálné JBS

Přídavek zeolitu ve směsném pojivu opět navýšil mechanické pevnosti směsi i houževnatost směsi.



Obr. 26 Pokles vlhkosti formovací směsi s přídavkem zeolitu v čase

Dalším plusem byl fakt, že směs byla „živá“ déle než 2 hodiny (Obr. 26), což podporuje předpoklad dobré manipulovatelnosti se směsí v reálných podmínkách slévárenské výroby.

7.1.6 Diskuze výsledků mechanických vlastností JBS

Všechny experimenty prováděné za účelem ověření jednotlivých variant složení formovacích směsí se směsnými bentonitovými pojivy v reálných podmínkách slévárenské výroby, které odrážely teoretické předpoklady i poznatky získané při laboratorních experimentech, probíhaly při konstantních podmínkách. Obsah vody ve směsi, který silně ovlivňuje řadu parametrů, byl řízen na základě konstantní hodnoty spěchovatelnosti (47 ± 2 %).

Jednotlivé zkoušky byly navrženy tak, aby definovaly „provozuschopnost“ navržené formovací směsi jak před odlitím (manipulační pevnosti dané vaznosti, houževnatosti aj.), tak i po odlití (pevnost v tahu v KZV).

V případě substituujících uhlíkatých materiálů byl sledován obsah lesklého uhlíku vyloučeného nosičem PC. V případě „neuhlíkatých“ aditiv byl především sledován vliv na mechanické pevnosti. Polysacharidy, mezi které celulóza patří, byly dříve v tomto směru využívány, přírodní zeolity jsou strukturně podobné montmorillonitům a tím možnost snížení obsahu bentonitu v pojivu.

Výrazný pokles standardního nosiče PC (černého uhlí) až o 100 % a jeho následná substituce jinými uhlíkatými materiály (zejména L – aditivem) nepřinesl výrazné zhoršení vlastností JBS. Lze konstatovat, že optimální substituce černého uhlí (tj. substituce L – aditivem) je dána požadavkem na snížení ekologických a hygienických podmínek výroby, na dosažení povrchově kvalitního odlitku, pořizovacími náklady JBS a „provozuschopnost“ formovací směsi, kterou nelze definovat výše uvedenými parametry (míra osychání směsi v čase, „životnost“ směsi aj.).

Materiály, které jsou v literatuře označovány jako „procesní“ uhlík, resp. „mrtvý“ uhlík splnily své předpoklady částečně. Přídavek grafitu v koncentračním rozmezí daným patentem potvrdil nesmáčivost grafitu vodou, naopak vliv obsahu grafitu na pevnost v tahu v kondenzační zóně vody nebyl pozorován. Navíc směsi s grafitem velice rychle osychaly, ztrácely své mechanické pevnosti (byly „krátké“) a tím pádem byly pro reálné podmínky výroby nevyhovující.

Opačný přínos byl sledován v případě „mrtvého“ uhlíku. Byla stanovena optimální koncentrace tohoto C – materiálu ve směsi (6,3 %). Zvýšení objemu této přísady ve směsi kromě nárůstu vyloučeného pyrolýzního uhlíku (PC) se projevilo i zvýrazněním mechanických charakteristik a to v takové míře, že rozdíl mezi formovací směsí se standardem a směsí s optimálním podílem „mrtvého“ uhlíku byl cca 4 %, přičemž se

předpokládá výrazné snížení BTEX během tuhnutí a chladnutí odlitku (pokles standardního nosiče PC o 33 %). Kromě velmi dobrých mechanických vlastností byly směsi s podílem „mrtvého“ uhlíku dlouhodobě „živé“, čímž byla zlepšena manipulace s formou v reálné výrobě.

Charakteristické pro bentonitové formovací směsi s přidavkem derivátů celulózy je vyšší podíl vody (vlhkosti) při konstantní spěchovatelnosti ($47 \pm 2 \%$), dále pak snížení eroze směsi a otěru (v některých případech nulový). Mechanické pevnosti (vaznost ve štěpu a tlaku) jsou nižší, pevnost v tahu v kondenzační zóně vody ve srovnání se standardem byla snížena až o 53 %, ale odpovídá běžným hodnotám JBS. Vhodnou přípravou formovací směsi lze dosáhnout dlouhé „životnosti“ (120 min) směsi bentonitem pojených směsí.

Přítomnost zeolitů ve směsi zvyšuje mechanické pevnosti JBS (především v KZV). Tento fakt nabízí myšlenku částečné náhrady bentonitu ve směsném pojivu zeolitem. Účinek zeolitu byl potvrzen testováním modelových pojiv i směsí odvozených na základě reálných směsných bentonitových pojiv. Otázkou zůstává, jaký dopad bude mít rostoucí objem zeolitu ve směsi na vlastnosti JBS i celkové řízení JBS. Formovací směsi se zeolitem stejně jako s „mrtvým“ uhlíkem byly dlouhodobě „živé“, neosychaly ani se nedrobily.

7.2 Licí experimenty

Jednotlivé experimenty uvedené výše (kapitoly 5 a 7.1) vykreslily potenciál zdrojových surovin být součástí nových směsných bentonitových pojiv a vliv jejich přidavku na mechanické vlastnosti JBS včetně nalezení optimálních koncentrací jednotlivých materiálů ve směsném bentonitovém pojivu.

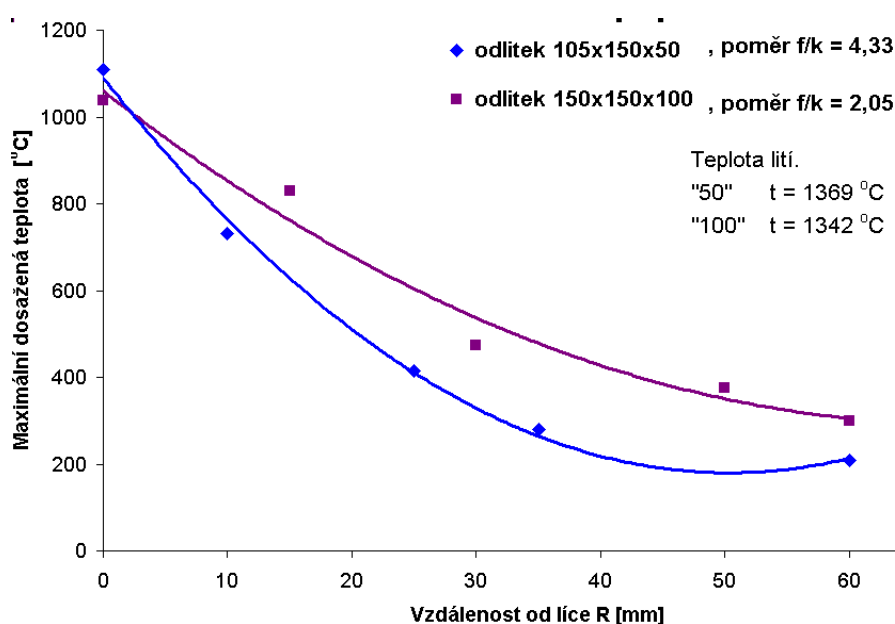
Proto byla navržena řada směsných bentonitových pojiv, jejichž detailnější složení je uvedeno v příloze ([Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.](#)).

Významným faktorem ovlivňujícím množství emisí uvolněných formou je tzv. tepelná expozice formy, která je vyjádřena jako hmotnostní podíl formy a kovu. Čím je hodnota tohoto podílu nižší, tím více je forma tepelně namáhána a tím více může uvolnit organické látky. Konstrukce modelového odlitku umožňuje plynule měnit tepelné namáhání formy (viz. Tab. 7). Zvolené tepelné namáhání (poměr $f/k = 4,33$) odpovídá průmyslové praxi; řadí se mezi intenzivnější tepelné namáhání.

Tab. 7. Vliv šířky odlitku na tepelnou expozici formy (hm. poměr forma/kov)

Tloušťka odlitku „s“ [mm]	objem odlitku [cm ³]	hmotnost odlitku [g]	hmotnost formy [g]	hm. poměr f/k
10	225	1 575	35 520	22,55
30	675	4 725	34 800	7,37
50	1125	7 875	34 080	4,33
70	1575	11 025	33 360	3,03
100	2250	15 750	32 280	2,05

Volbou poměru forma/kov byla zároveň definována optimální velikost odlitku (150x150x50 mm). Pro studium dalších jevů (vznik a pohyb kondenzační zóny vody, míra degradace bentonitu a jiných komponent JBS aj.) bylo stanoveno teplotní pole jádra tepelně namáhaného odlitkem o šířce 50 mm a 100 mm a sledována míra „prohřevu“ v daných místech jádra je definována dosaženými maximálními teplotami (Obr. 27).


Obr. 27 Závislost maximálních teplot formy ve vzdálenosti od líce

Vyšší teplota na líci naměřená v případě menšího odlitku ($s = 50$ mm) je dána vyšší teplotou lití. Z průběhu maximálních teplot v daném místě jádra je patrné, že tepelná expozice jádra v případě většího ($s = 100$ mm) odlitku je výrazně vyšší. Konkrétně v nejvzdálenějším místě jádra (60 mm od líce) je teplotní rozdíl cca 100 °C (Obr. 27), což má vliv nejen na množství uvolněných organických exhalací, ale také na vlastnosti jednotné bentonitové směsi (množství vzniklého „pasivovaného“ bentonitu, míra dehydroxylace bentonitu – vznik „mrtvého“ bentonitu atd.).

Licí zkoušky, při kterých byl definován potenciál směsných bentonitových pojiv uvolňovat organické polutanty (emise BTEX) a vliv těchto pojiv na povrchovou kvalitu odlitku, probíhaly za konstantních podmínek (viz kapitola 6.2). Analýzy chemického složení litiny byly provedeny na optickém emisním spektrometru LECO GDS 750 A na Katedře analytické chemie a zkoušení materiálů při VŠB – TUO. Složení odlévaného kovu (šedá litina, EN GLJ – 200) je shrnuto v Tab. 8.

Tab. 8. Průměrné složení šedé litiny

EN GLJ – 200		C	Mn	Si	P	S
Obsah prvku	[%]	3,35	0,54	1,97	0,10	0,020
Směrodatná odchylka	[%]	0,26	0,20	0,26	0,03	0,008

7.2.1 Vyhodnocení ekologických charakteristik nových pojiv

Ekologické charakteristiky směsných bentonitových pojiv, tj. stanovení množství BTEX detekovaných v pyrolýzním plynu a v „odpadní“ formovací směsi, byly sledovány za přesně definovaných podmínek (kap. 6.2).

Byl potvrzen teoretický předpoklad částečné nebo úplné substituce černého uhlí (ekosimixu) L – aditivem. Objem emisí BTEX v pyrolýzním plynu byl studován pro dvě bentonitové směsi s odlišným nosičem PC (100 % ekosimix a 100 % L – aditivum). v pyrolýzním plynu uvolněném formovací směsí s L – aditivem bylo detekováno cca 74 % emisí BTEX stanovených v pyrolýzním plynu druhé bentonitové směsi (100 % ekosimix), což koreluje s výsledky pyrolýzních experimentů (kap. 5.1), ve kterých bylo zjištěno, že L – aditivum produkuje o 26 % emisí BTEX méně než ekosimix.

Množství organických polutantů (BTEX, TOC) bylo stanoveno jak v konstantním objemu pyrolýzního plynu (20 dm³) uvolněném danou JBS během chladnutí a tuhnutí odlitku (Tab. 9), tak i v „odpadní“ formovací směsi, tj. po ztuhnutí a vybití odlitku, ve které byl sledován pouze obsah BTEX (Tab. 10).

Tab. 9. Obsah organických exhalací v paroplynové fázi

Varianta	PAROPLYNOVÁ FÁZE [mg/dm ³]					
	benzen	toluen	ethylbenzen	xyleny	Σ BTEX	TOC
STD	0,425	0,199	0,025	0,170	0,818	2,363
JBS1	0,708	0,531	0,075	0,451	1,764	3,609
JBS2	0,268	0,143	0,019	0,099	0,529	0,986
JBS3	0,360	0,145	0,016	0,084	0,605	1,335
JBS4	0,265	0,156	0,037	0,124	0,582	1,082
JBS5	0,417	0,193	0,022	0,0117	0,749	1,249
JBS6	0,452	0,285	0,036	0,172	0,945	1,857

Z výše uvedeného přehledu emisí BTEX je zřejmé, že majoritní podíl BTEX v pyrolýzním plynu je tvořen emisemi benzenu. Tento fakt potvrzuje literární předpoklady i vhodnost použití benzenu jako adsorbátu při sorpčních experimentech (kap. 5.3). Na straně druhé obsah ethylbenzenu u všech studovaných JBS je vyjma pojiva „JBS6“ řádově nižší (minoritní oddíl BTEX).

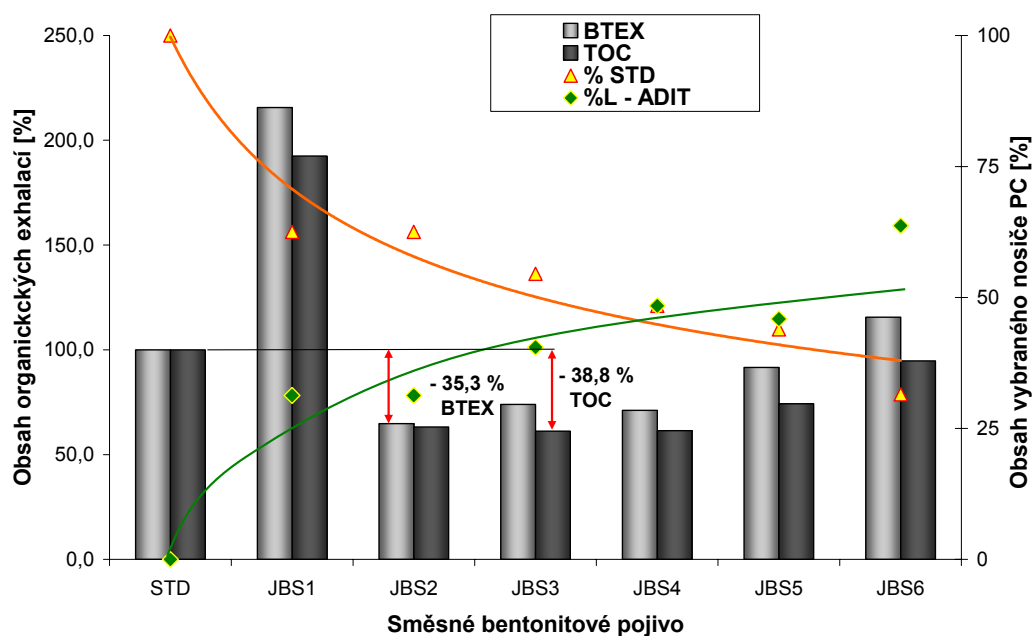
S ohledem na výsledky modelových experimentů provedených na poloprodučním zařízení (Tab. 9) se ve většině případů teoretické předpoklady potvrdily. Snížení nebo substituce standardní uhlíkaté přísady (ekosimixu) vede k výraznému snížení organických exhalací (BTEX) v pyrolýzním plynu (Obr. 28). Maximálního snížení exhalací bylo dosaženo u vzorku „JBS2“, kde úbytek emisí BTEX dosáhl 35,3 %. Tato tendence byla potvrzena i poklesem obsahu celkového organického uhlíku TOC (až o 38,8 %).

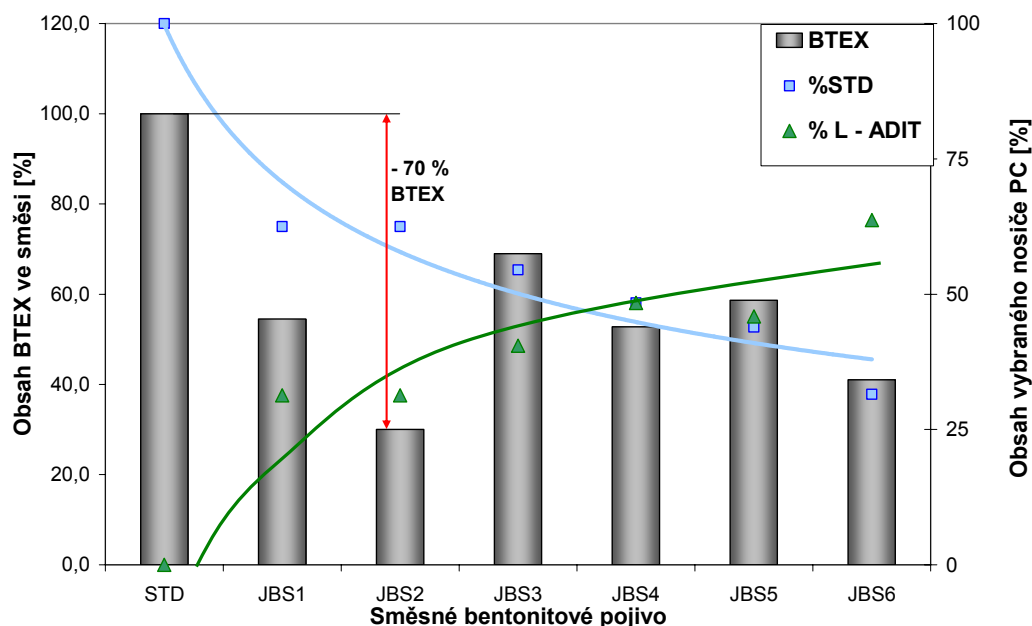
Výsledky experimentů poukazují na fakt, že došlo také k poklesu koncentrace toxických organických sloučenin, které nejsou zahrnuty v parametru BTEX, ale jsou řazeny mezi VOCs, a které mají obecně negativní vliv jak na lidské zdraví tak i životní prostředí.

Tab. 10. Obsah organických exhalací v odpadní směsi

Varianta	„ODPADNÍ“ FORMOVACÍ SMĚS [mg/kg]				
	benzen	toluen	ethylbenzen	xyleny	Σ BTEX
STD	1,017	0,760	0,033	1,090	2,900
JBS1	0,440	0,300	0,340	0,460	1,540
JBS2	0,190	0,230	0,150	0,300	0,870
JBS3	0,370	0,860	0,000	0,770	2,000
JBS4	1,530	0,000	0,000	0,000	1,530
JBS5	0,340	0,550	0,000	0,810	1,700
JBS6	0,500	0,420	0,000	0,270	1,190

Množství emisí BTEX zachycených formovací směsí během tuhnutí a chladnutí odlitku (Obr. 29) je výrazně (řádově) nižší než v pyrolýzním plynu. I v tomto případě platí dříve předpokládaný i experimentálně ověřený poznatek, tj. trend poklesu emisí BTEX s poklesem koncentrace černého uhlí (standardu) ve směsi, který platí u všech testovaných vzorků. Maximálního poklesu obsahu BTEX bylo opět dosaženo u vzorku „JBS2“, což úzce souvisí s nižším množstvím exhalací uvolněných formou během tuhnutí a chladnutí odlitku (nižší koncentrace BTEX v pyrolýzním plynu). Bylo dosaženo snížení koncentrace BTEX v „odpadní“ formovací směsi až o 70 % (vzorek JBS2).

**Obr. 28** Objem org. emisí v pyrolýzním plynu v závislosti na složení JBS



Obr. 29 Vliv složení JBS na organické emise v „odpadní“ směsi

Z výše uvedených výsledků (Obr. 28, Obr. 29) lze předpokládat optimální skladbu nosiče pyrolýzního uhlíku (PC), který bude součástí směsného bentonitového pojiva za účelem zlepšení podmínek výroby odlitků.

Obsah původního černého uhlí by měl být snížen na cca 50 – 70 % původní hodnoty. Vzniklý deficit pyrolýzního uhlíku je vhodné kompenzovat cca ze 2/3 L – aditivem a poslední část kompozitní uhlíkaté přísady by měl tvořit tzv. „procesní“ nebo „mrtvý“ uhlík, který zvýrazňuje vlastnosti nejen L – aditiva, ale i celé formovací směsi, nebo jiných aditiv.

Možnost využití zeolitu jako součásti kompozitních bentonitových pojiv byla ověřena na modelovém příkladu. Byly studovány bentonitem pojené formovací směsi s rozdílným obsahem pojiva (*směs Z1* 7 hm. d. bentonit; *směs Z2* 5 hm. d. bentonit + 2 hm.d. zeolit).

Jako zdroj emisí bylo vybráno jádro o konstantním složení (s koncentrovaným nosičem PC), zbytek experimentu byl proveden dle stejné metodiky (kap. 0).

Pozitivní vliv přídavku zeolitu na sorpční vlastnosti bentonitu byl potvrzen. Rozdíl v obsahu celkového organického uhlíku (TOC) v pyrolýzním plynu mezi směsí *Z1* a *Z2* činil 74 %. Na straně druhé množství BTEX v „odpadní“ formovací směsi byl přibližně stejný. Z toho lze usuzovat, že použitý druh zeolitu sice snižuje organické emise emitované danou formovací směsí, ale ne přímo BTEX.

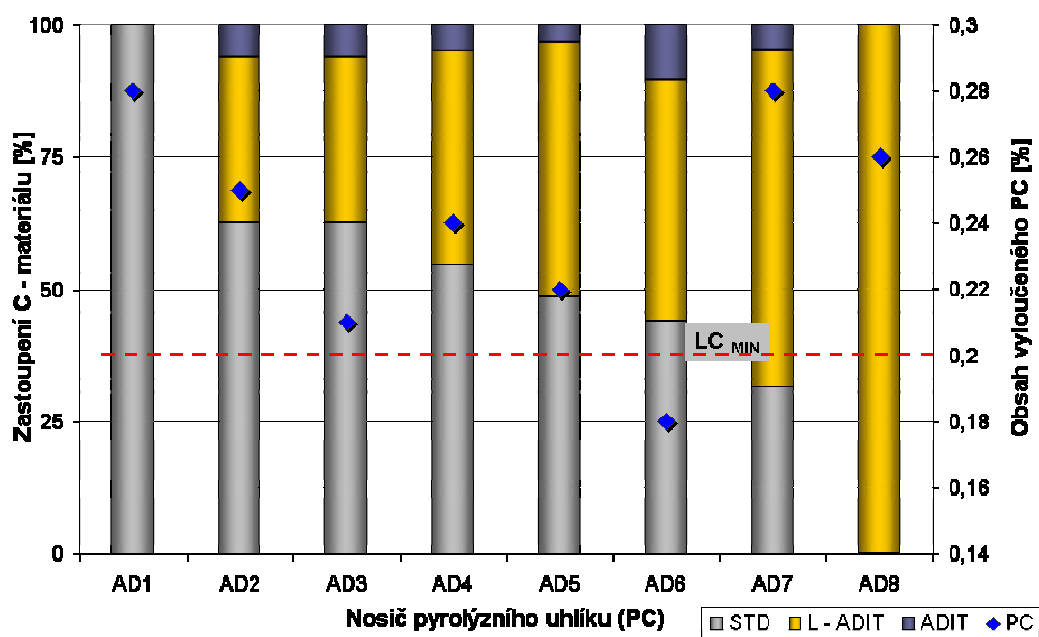
Náhrada černého uhlí (pokles o 50 %) derivátem celulózy (karboxymethyl celulózy) nepřinesla teoreticky předpokládané snížení koncentrace BTEX, resp. TOC.

Došlo k výraznému nárůstu emisí BTEX (60 %) oproti standardu, zejména pak v případě benzenu (nárůst o 45 %) a toluenu (nárůst o 24 %). Stejný trend je patrný i pro obsah celkového organického uhlíku (TOC), kde nárůst činil 42 %.

7.2.2 Povrchová kvalita odlitků

Dosažení povrchově kvalitního odlitku je druhou podmínkou úspěšné aplikace směsného bentonitového pojiva. Povrchová kvalita odlitku je běžně odhadována na základě objemu lesklého uhlíku vyloučeného během pyrolýzy uhlíkatých přísad, tj. tepelné expozice formy. Množství vzniklého PC je dáno především skladbou nosiče pyrolýzního uhlíku. v případě substituce původních uhlíkatých přísad novými materiály je nezbytně nutné udržovat technologické optimum lesklého uhlíku v „syrové směsi“ (0,2 – 0,4 % PC).

Dopad substituce původního černého uhlí (standardu = AD1) L – aditivem na obsah vyloučeného pyrolýzního uhlíku zobrazuje Obr. 30.



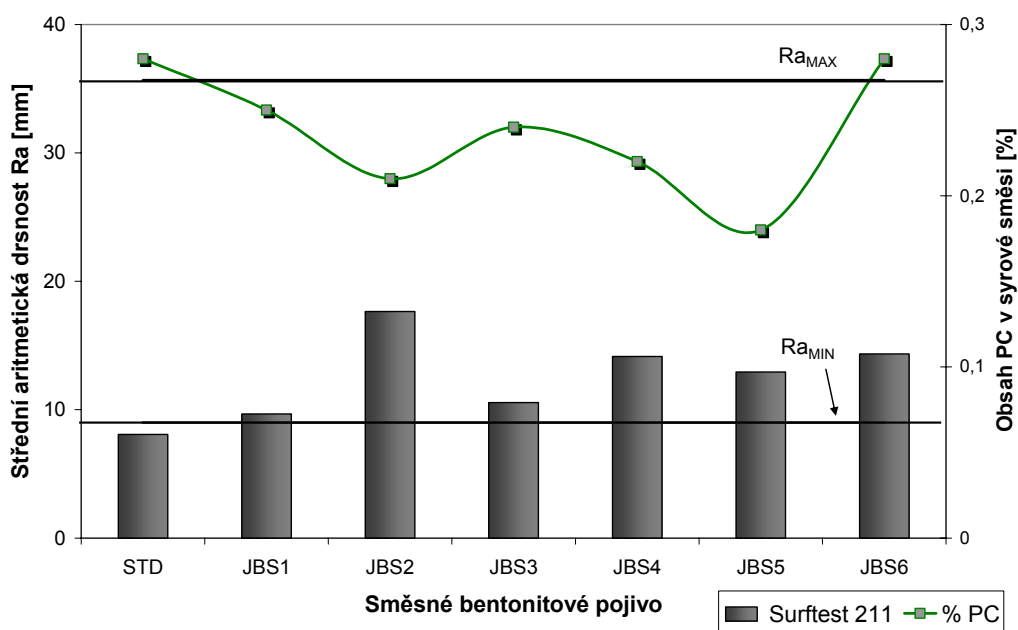
Obr. 30 Vliv složení nosiče PC na výtěžnost PC

Z hlediska obsahu PC v syrové směsi může substituce černého uhlí L – aditivem proběhnout až ze 100 %, přičemž nedojde k výraznému snížení obsahu PC a tedy pravděpodobně i kvalitě povrchu odlitku. Je patrné, že množství vyloučeného pyrolýzního uhlíku v „syrové“ směsi spadá do technologického optima a L – aditivum v kombinaci s dalšími materiály je z hlediska produkce pyrolýzního uhlíku během tepelné expozice schopno substituovat (alespoň částečně) původní uhlíkatou přísadu. v nosičích PC AD2 až AD7 (Obr. 30) jsou obsaženy další uhlíkaté materiály (modře označený podíl ADIT), které nemají vliv pouze na výtěžnost lesklého uhlíku, ale i dalších pevných produktů pyrolýzy

uhlíkatých přísad. Případné odlehlé hodnoty pyrolýzního uhlíku v koncentračním intervalu modelových uhlíkatých aditiv (výrazně pod 0,2 % LC) mohou být dány chybou měření, kterou je stanovení obsahu PC podle I. BINDERNAGEL obecně zatíženo (jedná se o orientační stanovení).

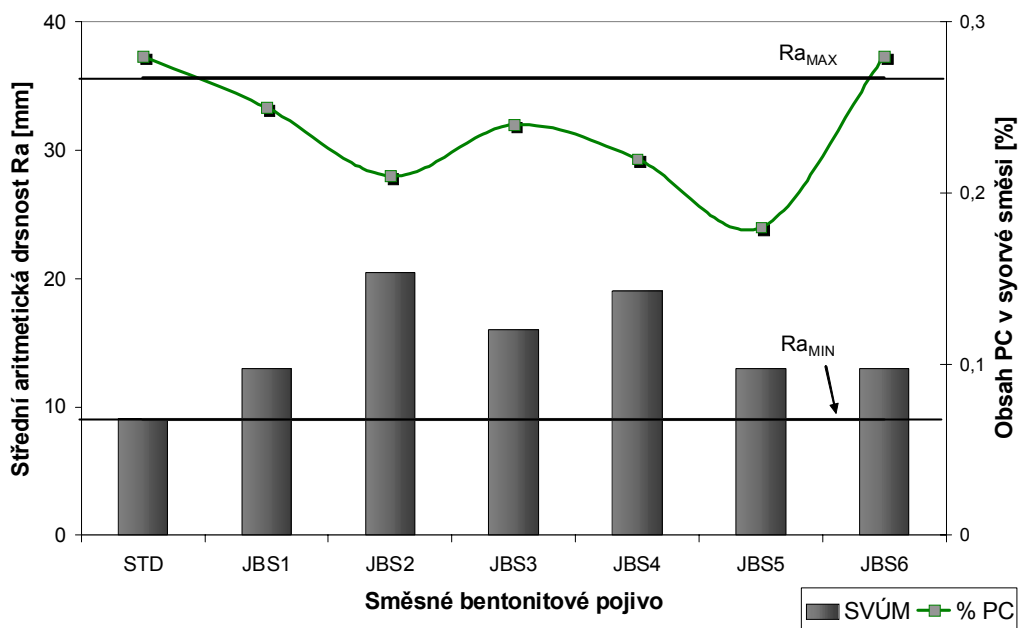
Střední aritmetická drsnost R_a [μm], která vyjadřuje jakost povrchu odlitku, byla stanovena na vnitřní straně odlitku od jádra. Stanovení R_a bylo provedeno komparativní metodou pomocí etalonů SVÚM a pomocí digitálního rozhraní Surftest 211 (viz kap. 6.3) na odlitcích, které byly očištěny pouze ocelovým kartáčem.

Pro hodnocení povrchové kvality odlitku byly vymezeny dvě hraniční hodnoty střední aritmetické drsnosti R_a , a to drsnost odlitku odlitého do JBS bez uhlíkaté přísady (maximální drsnost $R_{a\text{MAX}} = 36,665 \mu\text{m}$). Dolní hranici tvořila drsnost odlitku dosažená při lití do JBS s černým uhlím – standardem (minimální drsnost $R_{a\text{MIN}} = 8,995 \mu\text{m}$).



Obr. 31 Vliv složení JBS na povrchovou kvalitu odlitků dle SVÚM

Stanovení střední aritmetické drsnosti R_a dle etalonů (Obr. 31) je vhodné pro orientační stanovení povrchové kvality odlitků (subjektivní metoda). K ověření získaných hodnot je vhodné použít přesnější měřicí metodu (Obr. 32) pomocí digitálního zařízení Surftest.



Obr. 32 Vliv složení JBS na povrchovou kvalitu odlitků dle Surf test 211

K dokreslení vlivu změny obsahu uhlíkaté přísady ve směsi na kvalitu povrchu odlitku byly stanoveny a porovnány hodnoty obsahu pyrolýzního uhlíku v syrové směsi a směsi po odlití. U všech sledovaných směsí se hodnota obsahu PC v syrové směsi pohybovala v intervalu 0,17 – 0,28 %. Po odlití klesl jeho obsah ve směsi na hodnoty 0,10 – 0,17 %; při silném tepelném namáhání formy (forma/kov = 4,32).

Výsledky měření střední aritmetické drsnosti odlitků (Obr. 31, Obr. 32) poukázaly na skutečnost, že ani výrazné snížení obsahu standardu (černého uhlí) ve směsi (až o cca 70 %) nepřineslo výrazné zhoršení povrchu odlitku. Dosažená hladkost povrchu odlitků je srovnatelná se standardem (Ra_{MIN}), nejvyšší nárůst drsnosti byl pozorován v případě směsi JBS4 (o 10,01 μm dle SVÚM a o 5,16 μm dle rozhraní Surf test), což je s ohledem na fakt, že se jedná o lité povrchy čištěné pouze ocelovým kartáčem zanedbatelný nárůst drsnosti.

Přítomnost derivátu celulózy jako součást nosiče PC nepotvrdila teoretické předpoklady. Dosažená povrchová hladkost odlitku byla sice výrazně nižší než Ra_{MAX} , tj. bez uhlíkaté přísady. Ve srovnání s ostatními experimentálními odlitky povrch odlitku vykazoval nejvyšší střední aritmetickou drsnost Ra , jmenovitě 20,5 μm dle SVÚM a 20,28 μm dle Surf test. Fotodokumentace povrchů vybraných odlitků je shrnuta v příloze ([Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.](#)).

7.2.3 Souhrn výsledků licích experimentů

Mechanické zkoušky bentonitem pojených formovacích směsí potvrdily možnost použití L – aditiva jako částečného (úplného) substituentu černého uhlí.

Úplná substituce černého uhlí (ekosimixu) L – aditivem vedla ke snížení emisí BTEX v pyrolýzním plynu (o 74 %), což odpovídá rozdílu objemu BTEX uvolněného během pyrolýzních experimentů čistých uhlíkatých přísad.

Ani postupná náhrada ekosimixu L – aditivem v koncentračním rozmezí 0 – 100 % nepřinesla výrazné snížení objemu pyrolýzního uhlíku (PC). Z toho vyplývá, že při vhodné kombinaci L – aditiva s jinými materiály (např. „mrtvý“ uhlík), které nemají výrazný podíl na množství vyloučeného LC, ale jsou zdrojem zbylých pyrolýzních produktů, je možné vhodně substituovat černé uhlí a dosáhnout tak snížení objemu organických polutantů uvolněných do okolí během tuhnutí a chladnutí odlitku.

Navržená řada bentonitem pojených směsí (JBS1 – JBS6), odvozená od výsledků mechanických zkoušek JBS, byla srovnávána se standardem, tj. s JBS s černým uhlím (ekosimixem). Bylo dosaženo výrazného snížení objemu BTEX (až o 35 %) i celkového organického uhlíku TOC (až o 39 %) v pyrolýzním plynu. v „odpadní“ formovací směsi byla redukce emisí BTEX ještě výraznější a to o 70 %.

Majoritním podílem emisí BTEX v pyrolýzním plynu byl benzen, naopak nejnižší množství byla detekována pro ethylbenzen.

Na základě výše uvedených výsledků je možné orientačně navrhnout optimální složení nosiče PC kompozitního charakteru, který může být základem směsného bentonitového pojiva. Především je důležité snížení obsahu černého uhlí (na 70 až 50 % původní hodnoty). Vzniklý deficit pyrolýzního uhlíku lze kompenzovat cca ze 2/3 L – aditivem, zbytek je tvořen dalšími materiály („mrtvý“ a „procesní“ uhlík), který zvýrazňuje vlastnosti nejen L – aditiva, ale i celé formovací směsi, nebo jiných aditiv.

Přítomnost zeolitu v JBS potvrdil teoretické předpoklady nárůstu účinnosti sorpce organických exhalací formou během tuhnutí a chladnutí odlitku a to zcela zásadním rozdílem. Pokles emisí v pyrolýzním plynu činil 74 % ve srovnání s JBS bez přídavku zeolitu. Tento výsledek byl však zaznamenán v případě celkových organických emisí v pyrolýzním plynu (TOC) emitovaném formou.

Myšlenka využití celulózy a jejích derivátů jako součást nosiče PC se nepotvrdila. Bylo dosaženo výrazně horší plynné atmosféry nad zkušebním odlitkem (nárůst emisí BTEX o 60 %) a ani povrchová kvalita odlitku (střední aritmetická drsnost) nebyla dostačující. Je nutné podotknout, že byl testován jediný derivát celulózy o koncentraci zvolené na základě laboratorních experimentů. Pro objektivní posouzení účinku celulózy a jejích derivátů by bylo zapotřebí komplexnějšího studia dané problematiky, která by obsahově vystačila na samostatnou výzkumnou práci.

7.3 Nová uhlíkatá přísada – SIMIX 20S

7.3.1 Obecná charakteristika

Označení SIMIX 20S nese nový nosič pyrolýzního uhlíku vyráběného firmou Šimeček, s. r.o., která navazuje na úspěšné dlouhodobě a široce používané uhlíkaté aditivum SIMIX 20, který je řazen mezi vysoce koncentrované uhlíkaté přísady. Tato koncentrace je dosažena kombinací kvalitního černého uhlí o vhodné granulometrii a přidavkem umělých pryskyřic. Nejvýznamnější příčinou nutnosti náhrady této technologicky kvalitní přísady byly problémy při skladování tohoto materiálů (samovznícení).

Nový nosič PC SIMIX 20S představuje moderní uhlíkatou přísadu, jejíž použití s sebou přináší nižší pořizovací náklady, lepší technologické vlastnosti (spěchovatelnost, tekutost směsi) a snížení objemu pyrolýzních produktů v pracovním prostředí při srovnatelné povrchové kvalitě vyráběných odlitků.

SIMIX 20S je kompozitního charakteru, při vývoji jeho složení bylo využito poznatků uvedených v této práci. Povrchově kvalitních odlitků je dosaženo ojedinělou kombinací produkce lesklého uhlíku a zvýšenou oolitizací zrn ostřiva pyrolýzními produkty (nový princip skladby nosiče PC – prof. P. JELÍNEK). Tato kombinace snižuje množství plynů potřebných pro vznik optimálního množství LC a tím i množství plynů uvolněných formou (VOCs, BTEX) během tuhnutí a chladnutí odlitku. Na trhu je tato přísada kromě SIMIX 20 srovnatelná s produkty vývojové řady C160 a C200 firmy Hüttenes – Albertus Group.

7.3.2 Technologická charakteristika

Jelikož v případě SIMIX 20S hovoříme o nosiči PC ne okompozitním pojivu (může být pouze jeho součástí), jeho hlavní charakteristikou je množství vyloučeného PC (Tab. 11).

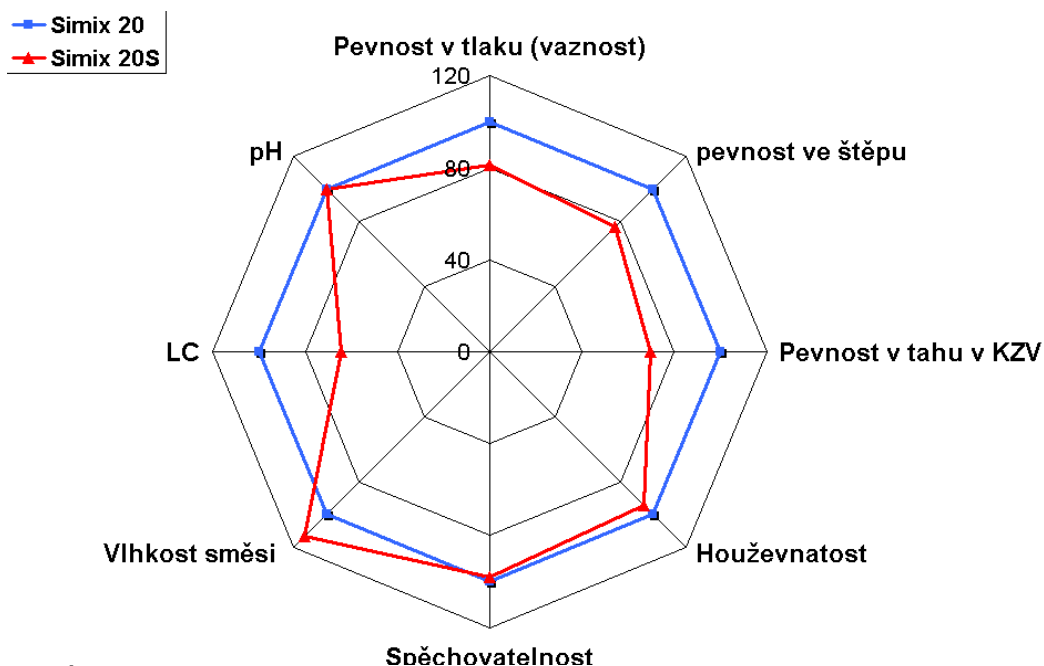
Tab. 11. Výtěžnost LC vybraných nosičů PC

C – aditivum	SIMIX 20	SIMIX 20S	Carboluxon 160	Carboluxon 200
Obsah PC [%]	18 – 19	12,9 – 13,5	10,3 – 10,4	14,5 – 16,2

Objem vyloučeného PC v případě SIMIX 20S je ve srovnání s konkurencí dostačující. Navíc je zajištěna zvýšená oolitizace zrn, čímž SIMIX 20S kvalitativně převyšuje ostatní C – přísady. SIMIX 20S stejně jako SIMIX 20 představují komplexní uhlíkatou přísadu, tj. vytvářejí všechny pevné produkty pyrolýzy. Zbytkový podíl pyrolýzy aditiv řady „C“ nemají charakter spečence – lesklého koksu, ale práškové hmoty s mírným slinováním.

Navíc výtěžnost PC u řady „C“ je zvyšována přidávkou plastových kuliček (styren) do černého uhlí, které zvyšují míru toxicity pracovního prostředí během produkce odlitků.

Jednotné bentonitové směsi s přísadou SIMIX 20S vykazují nepatrně horší mechanické pevnosti než v případě použití SIMIX 20 (Obr. 33). Kvalitativně odpovídá z 87 % vlastnostem standardu (SIMIX 20), přičemž je výrazně snížen objem látek produkujících VOCs během tepelné expozice formy. Kromě dobrých mechanických vlastností směs vykazovala dobrou manipulovatelnost a výrazně neosychala při poloprovozních testech.

**Obr. 33** Účinek SIMIX 20S na vlastnosti JBS

7.3.3 Ekologická charakteristika

Za účelem odhadu produkce VOCs během tuhnutí a chladnutí odlitku, byl SIMIX 20S podroben pyrolýzním experimentům za podmínek definovaných v kap. 5.1 a porovnán s C 160 (Tab. 12).

Tab. 12. Produkce BTEX vybraných přísad v závislosti na teplotě

C–přísada	teplota	benzen	toluen	ethylbenzen	xyleny	Σ BTEX
	[°C]	[ng/mg]				
SIMIX 20S	500	0	149	108	145	402
	700	109	556	272	441	1378
	900	215	582	232	438	1467
C160	500	1	42	63	11	117
	700	77	960	2220	187	3444
	900	302	1240	1700	228	3470

Na rozdíl od emisí BTEX identifikovaných v pyrolýzním plynu JBS při poloprovozních testech (kap.7.2.1) tvořil majoritní podíl emisí toluen a minoritní složkou byl benzen (v poloprovozních experimentech benzen představoval majoritní podíl).

Nejvyšší nárůst organických exhalací nastává v teplotním intervalu 500 – 700 °C. S dalším zvýšením teploty nebyl pozorován výrazný nárůst objemu organických exhalací.

Celkové množství BTEX uvolněných přísadou SIMIX 20S je výrazně nižší (cca 2,2 krát), přičemž v tomto srovnání nebyly zahrnuty emise styrenu⁴, které by tento již výrazný rozdíl ještě prohloubily.

Kromě pyrolýzních zkoušek byla provedena řada poloprovozních experimentů za nepatrně odlišných podmínek. První sada testů byla provedena dle výše uvedené metodiky (kap. 0), byly srovnány JBS s nosičem PC –SIMIX 20, SIMIX 20S a C200. Cílem bylo sledování objemu emisí BTEX v pyrolýzním plynu (Tab. 13).

Tab. 13. Ekologická charakteristika SIMIX 20S

Nosič PC	benzen	toluen	ethylbenzen	xyleny	Σ BTEX
	[mg]				
SIMIX 20	2,935	1,679	0,43	0,893	5,937
SIMIX 20S	1,802	1,463	0,504	1,582	5,351
C200	8,83	11,30	45,440	94,47	160,4

⁴ Styren je těkavá organická látka se spoluúčastí vzniku fotochemického smogu. Vyvolává dýchací problémy a podráždění očí (akutní expozice). Chronická expozice ovlivňuje nervovou soustavu, vyvolává bolesti hlavy, zhoršení koncentrace a paměti a ztrátu sluchu. Limity v ČR: PEL – 100 mg.m⁻³, NPK – P – 400 mg.m⁻³.

Množství organických exhalací je vztaženo na konstantní objem pyrolýzního plynu (20 dm^3). Bylo dosaženo poklesu emisí BTEX (cca o 10%) a to především u emisí benzenu (o 38,6 %). Výrazný nárůst emisí byl detekován u aditiva C200 (cca 26 x obsah emisí BTEX) ve srovnání s aditivem SIMIX 20S.

Druhá sada testů byla prováděna obdobně s tím rozdílem, že bylo vyrobeno pouze jádro s C – přísadou, další podmínky poloprovozních experimentů byly stejné jako v předchozích případech. Byly srovnávány jádrové směsi s nosiči PC SIMIX 20S a C160 (Tab. 14).

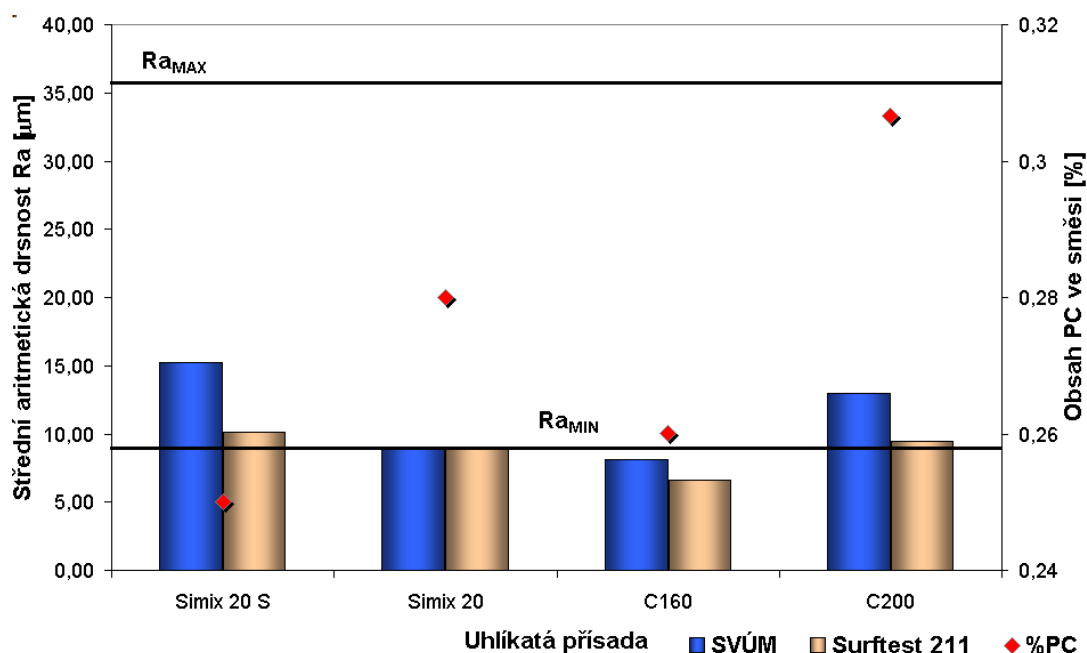
Tab. 14. Ekologická charakteristika jádrových směsí

Plyn [mg]	benzen	toluen	ethylbenzen	xyleny	Σ BTEX
SIMIX 20S	2,48	1,35	0,41	0,52	4,76
C 160	6,78	2,69	3,52	2,97	15,96
Směs [mg/kg]	benzen	toluen	ethylbenzen	xyleny	Σ BTEX
SIMIX 20S	0,56	1,13	0,10	0,40	2,19
C 160	1,03	1,86	2,07	1,38	6,34

I v tomto případě došlo k výraznému snížení emisí BTEX a to jak v pyrolýzním plynu (pokles o 70,2 % BTEX) tak i v „odpadní“ formovací směsi (snížení o 75,5 % BTEX). Tato fakta odpovídají trendu pyrolýzních experimentů čistých uhlíkatých přísad.

7.3.4 Jakost odlitků

Stanovení vlivu složení uhlíkaté přísady na kvalitu povrchu odlitku byla také stanovena dvěma metodami (Obr. 34). K dokreslení vlivu uhlíkaté přísady byl ještě sledován obsah pyrolýzního uhlíku (stanoveno dle I. BINDERNAGEL).



Obr. 34 Vliv C – přísad na povrchovou kvalitu odlitků

Všechny testované jednotné bentonitové směsi vykazovaly obsah PC odpovídající technologickému optimu, jmenovitě se obsah pyrolýzního uhlíku v syrové směsi pohyboval mezi 0,25 – 0,31 % PC (maxima bylo dosaženo pro C200). Po odlití klesl jeho obsah na relativně vysoké hodnoty, na 0,17 – 0,24 % PC. I když je dosažená drsnost odlitku pro SIMIX 20S vyšší než u ostatních nosičů PC, povrchová kvalita odlitku je velmi dobrá, zejména je-li bráno v úvahu, že se jedná o lité povrchy očištěné pouze ocelovým kartáčem a střední aritmetická drsnost Ra je v případě lití do bentonitové směsi bez uhlíkaté přísady, rovna 35,7 μm.

7.3.5 Diskuze výsledků použití SIMIX 20S

Nově vyvinutý nosič pyrolýzního uhlíku – SIMIX 20S plnohodnotně potvrdil předpoklady moderní uhlíkaté přísady. Ve srovnání se standardně používanými uhlíkatými přísadami vykazuje SIMIX 20S dobré mechanické vlastnosti (ve srovnání se SIMIX 20), srovnatelnou kvalitu povrchu odlitků a výrazný pokles emisí BTEX vznikajících během tuhnutí a chladnutí odlitků (až 70 – 75 % ve srovnání s C160).

Řada aditiv C „X“ se liší obsahem materiálů, které jsou zdrojem PC, přičemž jejich obsah v C200 je vyšší než v případě C160 (výtěžek PC u C160 je o třetinu nižší, Tab. 11). V průběhu experimentů bylo použito 16 krát méně aditiva C160 (pouze jádro) než aditiva C200 (forma + jádro), přičemž množství emisí BTEX u C160 je cca 25 x nižší než u C200, což může být vysvětleno nárůstem koncentrace materiálů, které jsou během pyrolýzy zdrojem PC.

Tyto výsledky podtrhují oprávněnost použití nového přístupu ke skladbě nosičů PC a to kombinaci produkce LC a zvýšené oolitizace zrn ostřiva při výrazném snížení dopadů na životní prostředí i lidské zdraví.

7.4 Diskuze poloprovozních experimentů

Teoretické předpoklady použití zdrojových surovin, výsledky předstartovních experimentů a technologické zvyklosti v praxi, byly odrazovým můstkem pro navržení směsných bentonitových pojiv. Byl studován vliv přítomnosti jednotlivých surovin na mechanické vlastnosti formovací směsi a hledána optimální koncentrace těchto surovin v kompozitním pojivu.

Takto navržená kompozitní pojiva byla dále testována v licích experimentech, ve kterých byly vyhodnoceny ekologické charakteristiky (potenciál produkce VOCs) jednotlivých pojiv a jejich vliv na kvalitu povrchu odlitku.

Byla potvrzena možnost částečné (úplné) substituce původního černého uhlí směsí L – aditivum + doplňující materiály (např. „procesní“ uhlík), přičemž nedošlo k výraznému snížení povrchové kvality odlitku ani mechanických vlastností JBS při výrazném snížení objemu emisí BTEX (až 35 %) i celkového organického uhlíku TOC (až o 38 %) v pyrolýzním plynu uvolňovaném při tuhnutí a chladnutí odlitků. Stejný trend byl pozorován i při stanovení emisí BTEX v „odpadní“ formovací směsi, kde pokles objemu organických exhalátů byl výrazně vyšší (až 70 %).

Z hlediska využití „procesního“ („mrtvého“) uhlíku se potvrdila zejména vhodnost použití amorfního uhlíku, který vylepšuje fyzikálně – chemické a mechanické vlastnosti JBS, nejsou zdrojem emisí BTEX a výrazně napomáhají dosažení povrchově kvalitního odlitku, i když je objem vyloučeného LC daným nosičem PC výrazně nižší. Naopak „procesní“ uhlík svou roli doplnku nosiče PC nepotvrdil, vyjma snížení obsahu rozdělovací vody v důsledku nesmáčivosti tohoto materiálu vodou.

Přídavek zeolitu do JBS výrazně zkvalitňuje mechanické vlastnosti (zejména pevnostní charakteristiky) směsi v takové míře, že je možné snížit podíl bentonitu ve směsi a nahradit jej právě zeolitem. Navíc se potvrdil i teoretický předpoklad zlepšené sorpce organických emisí formou.

Bylo dosaženo výrazného snížení (74 %) celkových organických emisí (TOC) v pyrolýzním plynu při stejných podmínkách experimentu (totožný zdroj VOCs). Jelikož

tento fakt nebyl potvrzen v případě emisí BTEX lze usuzovat, že je nezbytně nutné pečlivě vybírat vhodný druh zeolitu pro jeho přidavek do JBS za účelem snížení obsahu BTEX v pyrolýzním plynu i v „odpadní“ formovací směsi.

Z výsledků poloprovozních experimentů bylo navrženo směsné bentonitové pojivo, které nese pracovní označení Keribent „Impuls“ a koncentrovaná uhlikatá přísada nesoucí obchodní název SIMIX 20S, která může být součástí směsného bentonitového pojiva. Oba výše uvedené materiály byly následně testovány v průmyslové praxi

8 PROVOZNÍ APLIKACE

Nově vyvinuté komponenty formovacích směsí pojených bentonitem byly aplikovány v průmyslové praxi, uhlíkatá přísada SIMIX 20S (obchodní značka) byla použita ve Slévárně Kuřim, a.s., směsné bentonitové pojivo Keribent „Impuls“ (pracovní název) bylo aplikováno ve slévárně GiFF, a.s., Frýdlant nad Ostravicí.

V průběhu experimentů byly sledovány mechanické vlastnosti (fyzikálně – chemické vlastnosti) směsi, vliv na kvalitu vyráběných odlitků a vliv na kvalitu pracovního prostředí (emise BTEX během lití a vybíjení odlitků).

8.1 SIMIX 20S

Před započítím průmyslového experimentu byl ve Slévárně Kuřim, a.s., proveden provozní test za účelem ověření fyzikálně – chemických parametrů JBS s přísadou SIMIX 20S a sledování povrchové kvality odlitků. Ověření proběhlo na formovací lince +GF+, kde bylo aplikováno 830 kg nosiče PC SIMIX 20S a průměrné dávkování činilo 4,3 kg na 1940 kg vratného ostřiva. Naměřené hodnoty potvrdily splnění požadavků na nosič PC a povrchová kvalita odlitků byla standardní (Obr. 35).

Průmyslová aplikace nosiče PC SIMIX 20S probíhala v období 1.3 – 14.5.2009. v průběhu testu bylo spotřebováno 13 778 t jednotné bentonitové směsi tvořené přísadou SIMIX 20S (spotřeba 29,2 t) a vysoce jakostního bentonitu GeKo Optimum, poměr nosiče LC na bentonit (t/t) se pohyboval v intervalu 0,39 – 0,47 %. Tato směs byla oživena 533 t nového písku při váhovém poměru forma/kov 9,73 – 10,61.

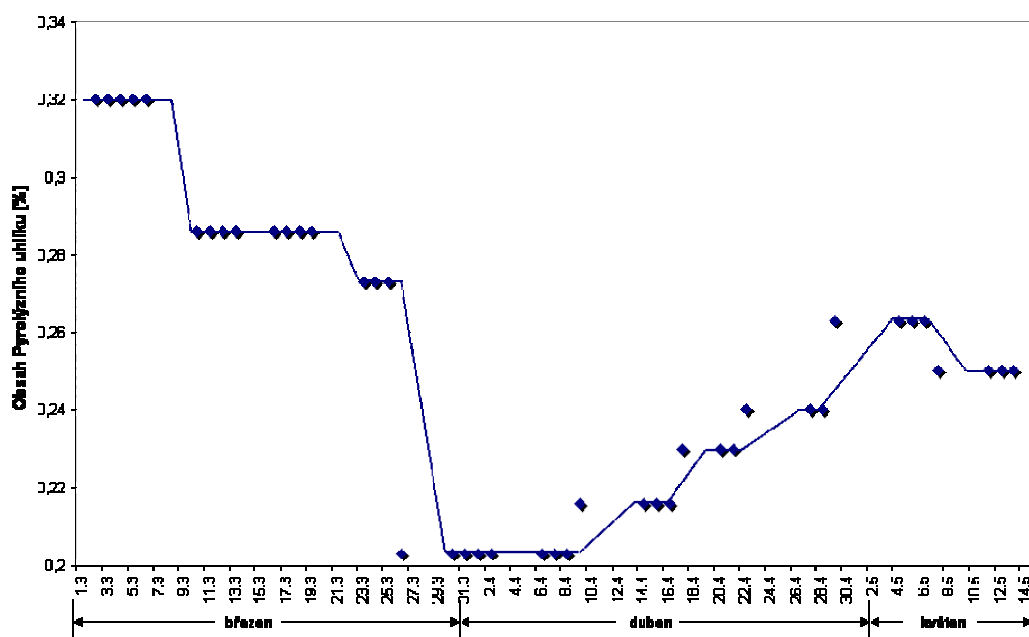
Na formovací lince IMPACT PLUS +GF+ byly odlévány odlitky ze šedé litiny (do 400 kg) především skříňovitého charakteru (Obr. 35).



Obr. 35 Vyráběný sortiment odlitků, Slévárna Kuřim, a.s.

8.1.1 Průběh průmyslového experimentu

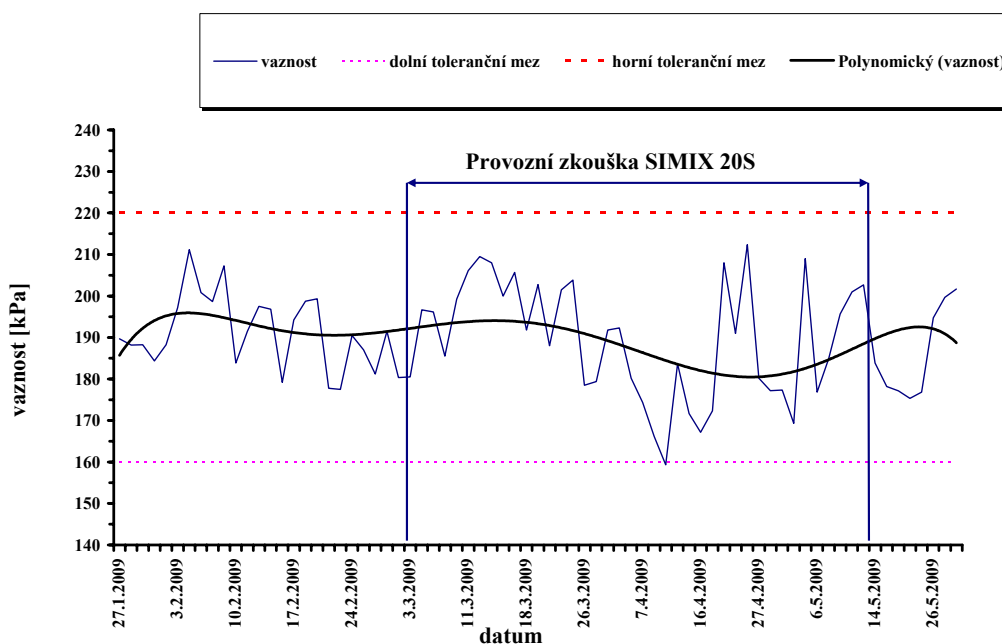
Použití nosiče PC SIMIX 20S nepřineslo žádné výrazné změny z hlediska fyzikálně – chemických vlastností JBS. Nejmarkantnější změnou byl pokles obsahu PC ve směsi z počátečních 0,32 až na 0,22 % (Obr. 36), přičemž nedošlo k výraznému poklesu povrchové kvality odlitků. Z toho vyplývá základní předpoklad složení kompozitního nosiče PC SIMIX 20S. Tím byl potvrzen fakt, že k dosažení povrchově kvalitního odlitku není potřeba maximálně možného množství LC (nový princip hodnocení kvality nosiče PC – prof. P. JELÍNEK).



Obr. 36 Obsah PC v JBS s přídavkem SIMIX 20S

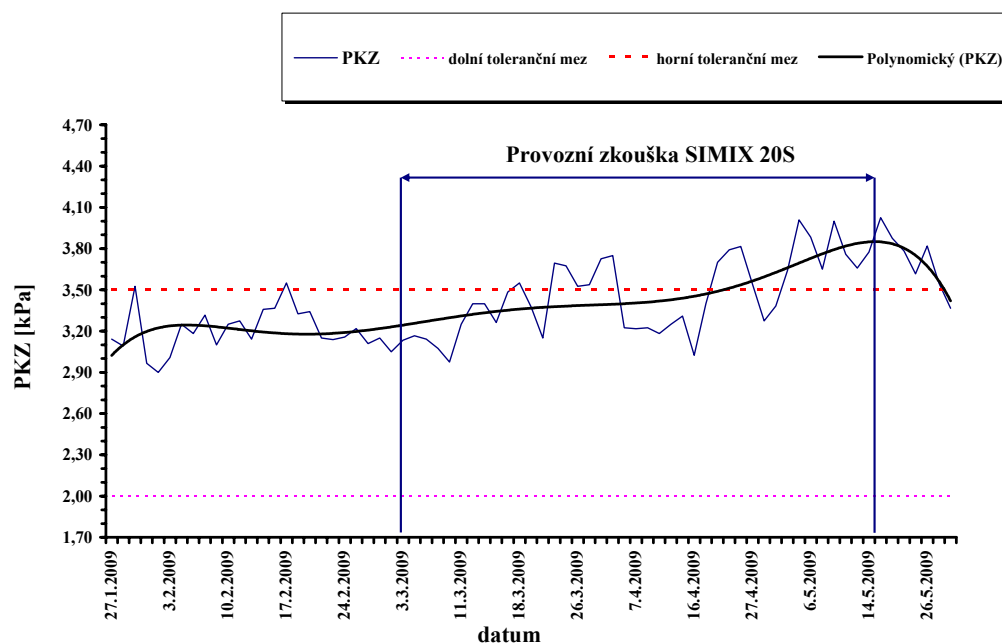
Dalším výrazným rysem JBS byla vysoká tekutost, která příznivě ovlivňuje přesnost dávkování a dává rovnoměrnější spěchovatelnost.

Spěchovatelnost směsi se pohybovala v úzkém intervalu 33,2 – 41,95 %, což přímo souvisí s malými změnami vlhkosti směsi (2,91 – 3,26 %) a vyváženým podílem odplavitelných látek.



Obr. 37 Vaznost v tlaku JBS s přísadou SIMIX 20S

Průběh vaznosti směsi v tlaku během experimentu se měnila v mezích 159 – 212,8 kPa (Obr. 37). Stejný trend vykazovala i pevnost v tahu v KZV, která se pohybovala v rozmezí 2,97 – 4,00 kPa (Obr. 38).

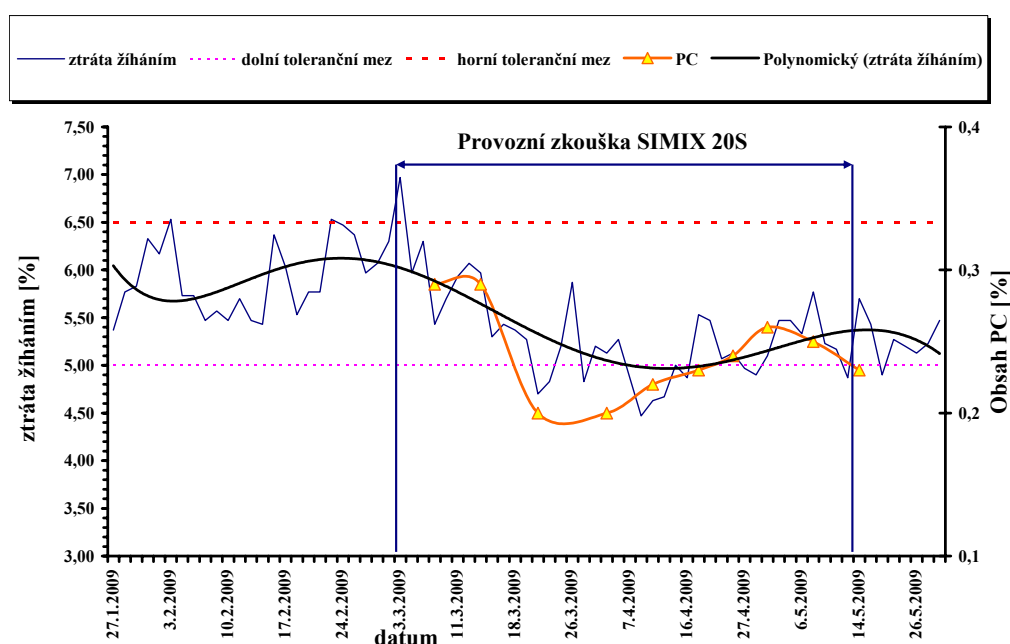


Obr. 38 Pevnost v tahu v KZV bentonitové směsi s přísadou SIMIX 20S

Změny obou parametrů byly dány poklesem aktivního bentonitu ve směsi, který odráží změny použitých surovin. Hodnoty pevností v tahu KZV potvrzují použití natrifikovaného bentonitu a dostatečné odolnosti směsi proti vzniku vad z napětí (zálupů).

Další parametr hodnotící JBS na základě pevností směsi v tlaku a štěpu je houževnatost. Houževnatost během experimentu nabývala hodnot 19 – 23 %, což vypovídá o kvalitě směsi (houževnatost by měla být vyšší než 19 %).

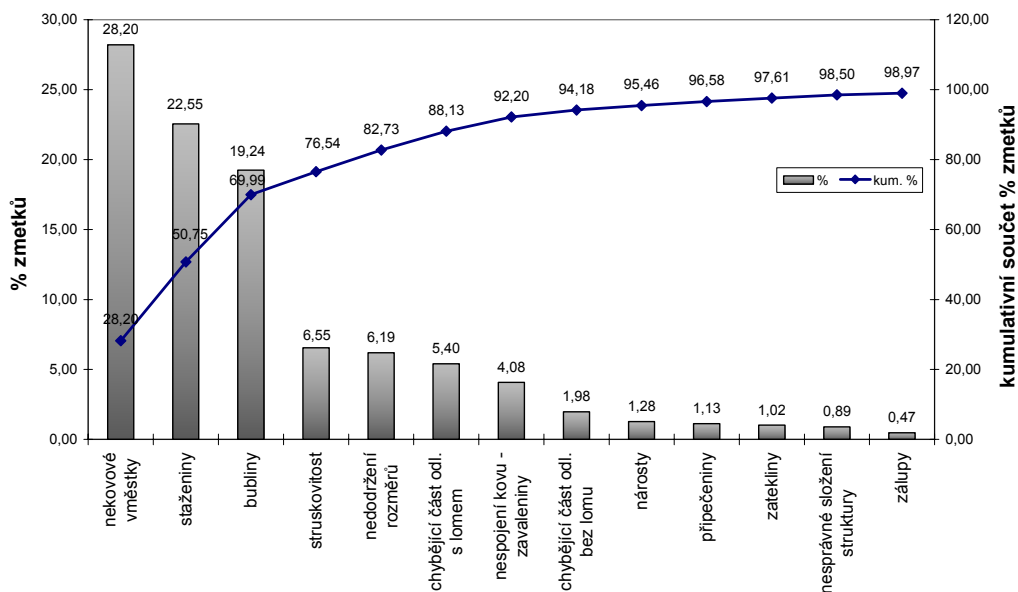
Posledním důležitým kritériem hodnocení JBS je ztráta žháním, na jejímž základě lze odhadnout povahu (kvalitu) nosiče PC. Jedná se v podstatě o stanovení množství spalitelných látek v materiálu, tj. o stanovení míry oxidace uhlíkatých přísad, dehydroxylace pojiva apod. Ztráta žháním se pohybovala v širokém rozpětí (4,47 – 6,97 %), přičemž ani při výrazném poklesu nedošlo ke snížení povrchové jakosti odlitků. Pokles ztráty žháním odpovídá poklesu obsahu PC ve směsi (Obr. 39).



Obr. 39 Ztráta žháním v průběhu provozní zkoušky SIMIX 20S

8.1.2 Povrchová kvalita odlitků

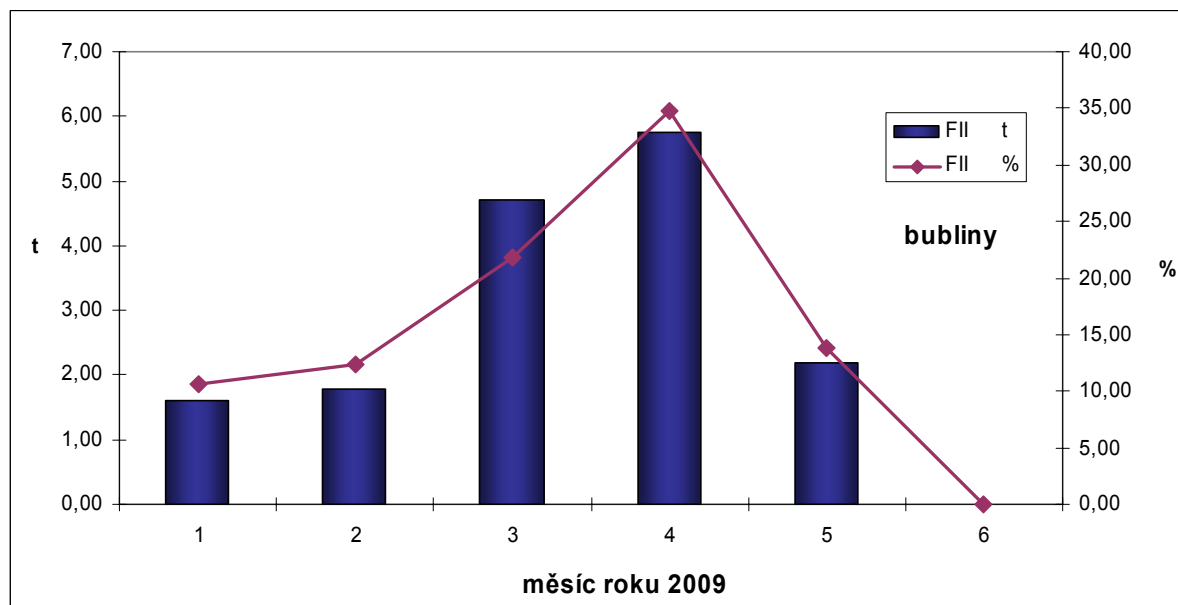
Celkový přehled vad odlitků (podíl zmetků) za období prvních pěti měsíců roku 2009, do kterého spadá i průběh průmyslového experimentu (1.3. – 14.5.09), je uveden na Obr. 40. Výskyt zmetků byl sledován na lince +GF+ (FII).



Obr. 40 Výskyt vad odlitků za 1 – 5/2009, Slévárna Kuřim, a.s.

Nosiče PC mohou výrazně ovlivňovat výskyt zapečenin (zadrogenin, penetrace), v menším podílu záluvů a v neposlední řadě bubliny (v omezené míře). Výskyt bublin může být také ovlivněn vlhkostí směsi, plynotvorností jader a jinými faktory. Nepřímou vypovídací hodnotu o povrchové kvalitě odlitků má nízký podíl přípečenin (1,13 %) a zejména záluvů (0,47 %) z celkového výskytu zmetků (100 %).

Výrazný výskyt bublin (19,24 %) z celkového množství zmetků, na jejímž vzniku se podílí i nosič PC, byl v závěru průmyslového experimentu snížen (Obr. 41).



Obr. 41 Vývoj vad – „bubliny“ v průběhu aplikace SIMIX 20S

8.1.3 Ekologická charakteristika JBS s přísadou SIMIX 20S

Poloprovozní experimenty potvrdily výrazné snížení objemu BTEX i TOC v pyrolýzním plynu produkovaném JBS s přísadou SIMIX 20S během tuhnutí a chladnutí odlitku (kap. 7.3.3).

V rámci průmyslové aplikace bylo provedeno stanovení ekotoxicity „slévárenského recyklátu“ nezávislou firmou GEOTest Brno, a.s., která se zabývá geologickými a sanačními pracemi pro ochranu ŽP, geotechnickým a hydrogeologickým průzkumem, a Zdravotním ústavem Brno, který prováděl laboratorní testy dle vyhlášky MŽP č. 294/2005 Sb. a vyhlášky č. 383/2001 Sb.

Tento test byl proveden za účelem ověření „nezávadnosti“ JBS s přídavkem nosiče PC SIMIX 20S vůči ŽP a potvrzení možnosti aplikace „odpadních“ (recyklovaných) slévárenských písků v inženýrských stavbách (násypy aj.)

Dle protokolu o zkoušce č. 6547/2009 byly provedeny dva testy (úvodní a ověřovací) neředěného vodného výluhu na čtyřech odlišných organismech (Tab. 15).

Tab. 15. Výsledky ekotoxicity JBS s přísadou SIMIX 20S

Testovaný org.	Popis testu	Hodnota	Limitní hodnota
Živorodka obecná	Akutní toxicita ryb (mortalita)	0 % úhynu	0
perloočka	Akutní toxicita (imobilizace)	< 5 %	30 %
Zelené řasy	Akutní toxicita (inhibice růstu)	2,98 %	30 %
Hořčice bílá	Inhibice růstu kořene	4,35 %	30 %

S ohledem na výsledky stanovení ekotoxicity „slévárenského recyklátu“ (Tab. 15) testovaný vzorek splňuje požadované limity pro stanovení akutní toxicity dle vyhlášky MŽP č. 294/2005 Sb.

8.1.4 Diskuze průmyslové aplikace nosiče PC SIMIX 20S

V průběhu průmyslové aplikace koncentrovaného nosiče PC SIMIX 20S bylo spotřebováno 29,2 t a připraveno 13 778 t JBS. Sledovaná JBS vytvořená kombinací bentonitového pojiva GeKo Optimum a koncentrovaným nosičem PC SIMIX 20S v průběhu testu nevykazovala výrazné změny fyzikálně – chemických vlastností JBS. Poklesy vaznosti v tlaku a pevnosti v tahu v KZV jsou spojené s poklesem aktivního bentonitu, který se odvíjí od použitých surovin. I v tomto případě pokles hodnot obou parametrů nebyl výrazný.

V průběhu experimentu byl snížen obsah pyrolýzního uhlíku ve směsi z počátečních 0,32 % na 0,22 %, přičemž byla zachována povrchová kvalita odlitků (ověření nového principu skladby nosiče PC).

Výskyt vad odlitků, jejíž příčinou může být nosič PC, byl standardní (bubliny). Nepřímo povrchovou kvalitu odlitků potvrdil minimální výskyt připečenin (1,13 %) a zálupů (0,47 %) z celkového objemu zmetků (100 %).

V poloprovozních podmínkách ověřené snížení objemu emisí BTEX bylo doplněno zkouškou ekotoxicity „slévárenského recyklátu“, který v 75 % testů vykazoval výrazně nižší hodnoty, než jsou stanovené limitní hodnoty toxicity dle vyhlášky MŽP č. 294/2005 Sb.

8.2 Keribent „Impuls“

Průmyslový experiment s Keribentem „Impuls“ probíhal ve slévárně GiFF, a.s. od června do září 2009 na dvou formovacích linkách HWS HSP 3D (rozměr rámu 850x850x200 mm) a HWS FBO (bezrámové formování). Celkově bylo spotřebováno 160 t pojiva, což odpovídá pěti stům oběhů JBS na formovacích linkách.

Nasazené kompozitní bentonitové pojivo, jehož základem byl vysoce jakostní bentonit Keribent R, nosič PC ekosimix a další uhlíkaté materiály, bylo srovnáváno se směsným bentonitem Keribent C30, který byl ve slévárně používán před použitím Keribentu „Impuls“.

Byly odlévány odlitky o hmotnosti 0,2 – 100 kg z šedé (LLG 15; 20; 25) a tvárné (LKG – 40; 50) litiny (Obr. 42).



Obr. 42 Vyráběný sortiment odlitků GiFF, a.s.

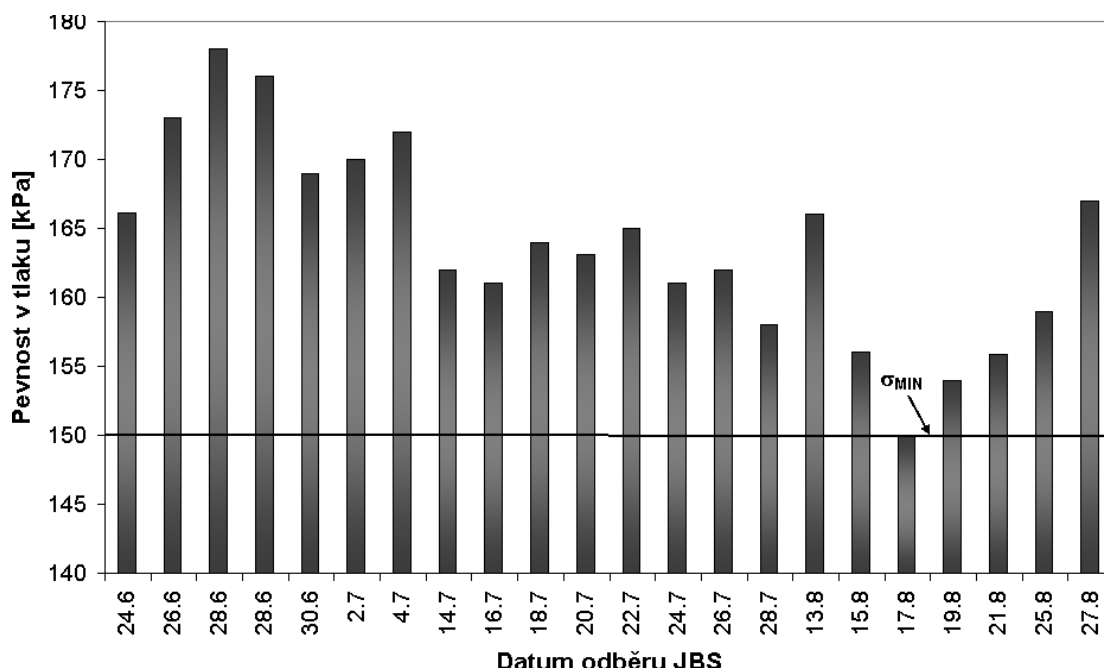
Jednotná bentonitová směs byla připravována ve vířivém mísiči TECHNIKAL MTI 2500A s maximálním výkonem 60 t/hod při cyklu 150 s regulací vlhkosti od firmy Mischenpfelder MICOMP UNI. Tepelná expozice formy dána poměrem forma – kov se pohybovala v rozhraní 8,8 – 12,6.

8.2.1 Průběh průmyslového experimentu

Charakteristickým rysem bentonitem pojené formovací směsi testované před zahájením průmyslové aplikace byla poměrně nízká ztráta žiháním (3,24 %) a s tím související obsah pyrolýzního uhlíku PC (pod mezí detekce dle BINDERNAGEL, tj. 0,1 %).

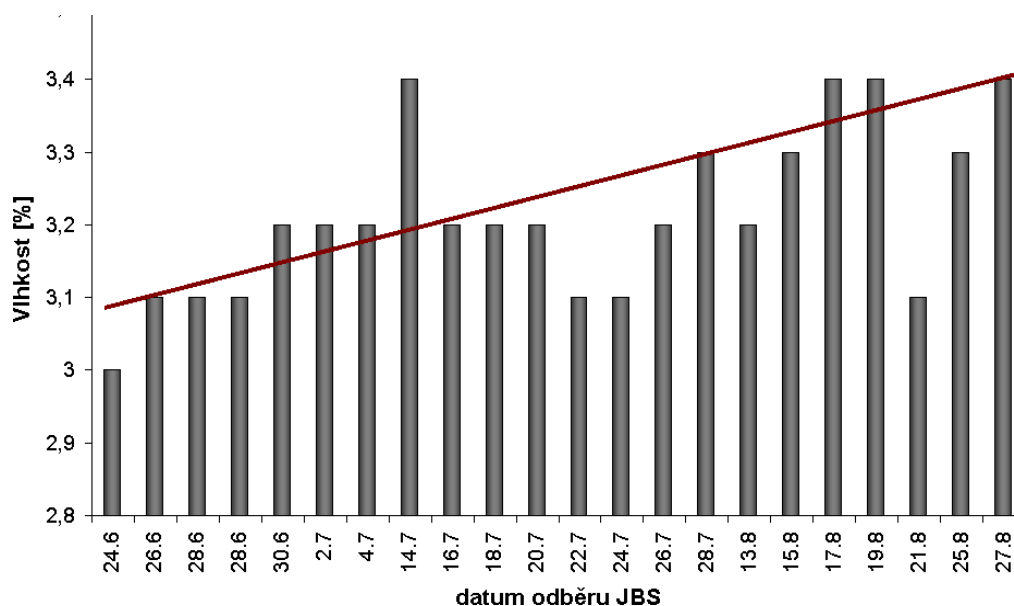
Formovací směs z počátku experimentu vykazovala dobré vlastnosti; vaznost byla 166 kPa. Také houževnatost (23 %) a pevnost v tahu v kondenzační zóně vody byly dostačující (2,5 kPa).

Aplikace kompozitního bentonitového pojiva ve slévárně GiFF, a.s. nepřinesla v průběhu průmyslového testu výrazné změny fyzikálně – chemických vlastností JBS. Během experimentu pevnost v tlaku (vaznost) nabývala hodnot v intervalu 150 – 170 kPa (Obr. 43), čímž je splněno technologické minimum. V důsledku stabilizace obsahu aktivního bentonitu (7 – 7,7 %) se snížila spotřeba pojiva na 1 t vyráběných odlitků z 14 – 15 kg na 13 – 15 kg (kompozitní pojivo).



Obr. 43 Změna vaznosti JBS v průběhu experimentu, GiFF, a.s.

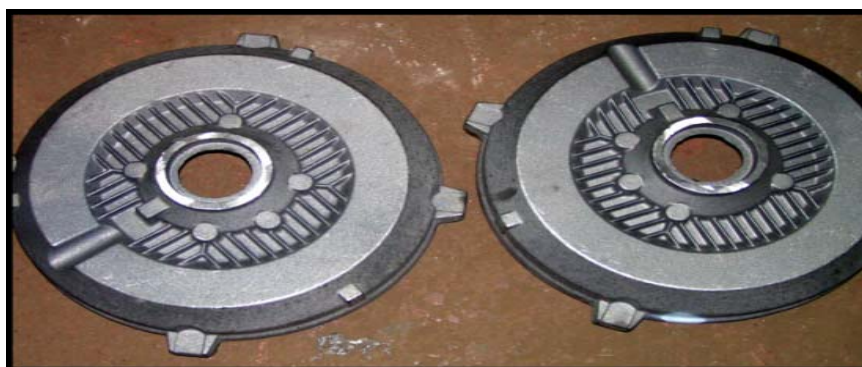
V průběhu experimentu došlo k mírnému nárůstu vlhkosti (Obr. 44) z 3,1 % na 3,4 %, což souvisí s vyšší oolitizací směsi (13,25 %) a snížením dávkování nového písku v důsledku výrazného zlepšení rozpadavosti směsi po odlití a menšímu ulpívání na odlitcích.



Obr. 44 Změna vlhkosti v průběhu experimentu, GiFF, a.s.

8.2.2 Povrchová kvalita odlitků

Povrchová kvalita odlitků byla hodnocena u předem vyčleněných druhů odlitků vyráběných stávající technologií. Hodnocení kvality povrchu odlitku bylo prováděno srovnáním odlitků před a po zkoušce (Obr. 45) [103].



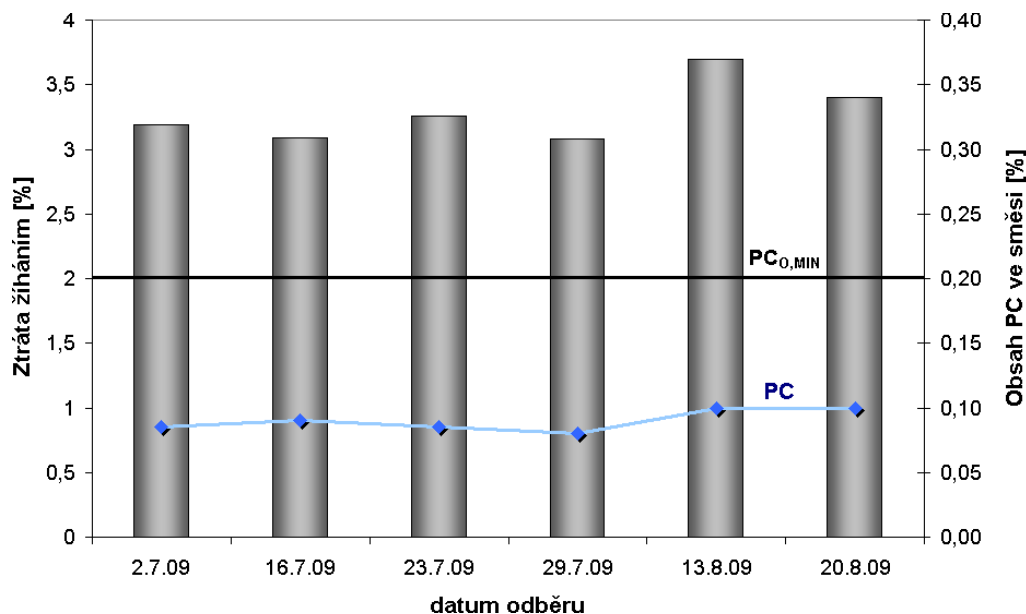
(a) Odlitek Štít motoru 1116845, vlevo před testem



(b) Odlitek DIN 4056, vlevo před testem

Obr. 45 Povrchová kvalita odlitků Keribent „Impuls“

Přestože došlo v průběhu aplikace kompozitního pojiva k nárůstu ztráty žháním z 3,19 % na 3,4 až 3,7 % (Obr. 46), obsah PC se pohyboval stále na mezi měřitelnosti (0,1 %).



Obr. 46 Obsah PC v JBS s pojivem Keribent Impuls

I když je tato hodnota výrazně nižší než technologické optimum (0,2 – 0,4 %), pro vyráběný sortiment (kanálová litina) je dostačující.

Dle subjektivního hodnocení zaměstnanců GiFF, a.s. vykazovaly vyráběné odlitky vysokou jakost, na odlitcích ulpívalo jen minimální množství směsi nad velmi hladkým odlitkem a na roštech se snížil výskyt hrud.

8.2.3 Ekologická charakteristika

Jedním z cílů průmyslové aplikace kompozitního bentonitového pojiva Keribent „Impuls“ bylo dosažení snížené koncentrace BTEX v ovzduší slévárny. Měření emisí probíhalo na dvou odběrových místech, a to jak na lici lince HWS HSP 3D, tak na vytloukacím roštu. Poslední odebraný vzorek představoval formovací směs odebranou z vratu. Měření emisí v plynné fázi (licí linka a rošt) probíhalo po dobu jedné hodiny přímo nad odlitky, resp. nad vytloukacím roštem.

Odběr vzorků provádělo Výzkumné energetické centrum VŠB – TU Ostrava, laboratorní analýzy provedl Zdravotní ústav Ostrava, pracoviště Frýdek – Místek. Parametry experimentu jsou shrnuty v Tab. 16.

Tab. 16. Podmínky stanovení BTEX

typ odlitku	LD 50	
hmotnost odlitku + vtok [kg]	81 + 12	
hmotnost písku ve formě [kg]	520	
teplota lití [°C]	1320 – 1330	
složení formovací směsi		
Ostřivo	Šajdíkovy Humence	
Pojivo	Keribent C30	Keribent Impuls
Aktivní bentonit(dle MM) [%]	8,4	8,0
Vyplavitelné látky [%]	12,4	11,6
Spalitelné látky [%]	3,36	3,00

Aby bylo maximálně zamezeno okolním vlivům, byl zvolen bezjádrový odlitek. Tepelné namáhání formy bylo 5,6 (poměr forma/kov). Objem organických emisí je shrnut v Tab. 17. Hodnoty BTEX jsou uvedeny v suché vzdušině při laboratorních podmínkách (25 °C, atmosférický tlak).

Tab. 17. Objem organických emisí BTEX

pojivo		C 30		Impuls	
Odběrové místo		linka	rošt	linka	rošt
BTEX	[mg/m ³]	79,4	1,61	26,36	0,4112
BTEX	[%]	100	100	33,2	25,54

Aplikací kompozitního bentonitového pojiva Keribent „Impuls“ bylo dosaženo výrazného snížení emisí BTEX (až o 74,5 %). Řákový rozdíl mezi koncentracemi BTEX na lici lince a na vytloukacím roštu je dán výrazným zředěním vzorku odebraného z roštu, tj. na lici lince byl vzorek odebírán těsně nad odlitkem (ve výšce cca 20 cm), zatímco nad roštem byla vzdálenost sondy od místa odběru cca 1,5 m.

Při měření emisí BTEX byla ve vzorku odebraného při použití Keribentu C30 zjištěna vysoká koncentrace styrenu (34,9 mg/m³), který má výrazně negativní vliv na ŽP i lidské zdraví. Aplikací Keribentu „Impuls“ bylo dosaženo výrazného snížení až na koncentraci styrenu 0,189 mg/m³ (pokles o 99,5 %). Opomeneme – li přítomnost styrenu, majoritní podíl emisí BTEX byl v obou případech tvořen benzenem.

V tomto případě bylo také dosaženo výrazného snížení emisí BTEX, jmenovitě o 59,6 %. Stejný trend byl potvrzen i v případě odpadní směsi (Tab. 18), i když v tomto případě pokles emisí nebyl tak výrazný.

Objem emisí v „odpadní“ formovací směsi byl stanoven v sušině.

Tab. 18. Objem emisí BTEX v „odpadní směsi“

	benzen	toluen	ethylbenzen	xyleny	Σ BTEX	BTEX
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]
C 30	1,29	2,39	5,22	1,74	10,64	100
Impuls	3,35	3,53	0,559	2,48	9,92	93,2

8.2.4 Diskuze průmyslové aplikace pojiva Keribent „Impuls“

V průběhu průmyslové aplikace kompozitního bentonitového pojiva Keribent „Impuls“ bylo spotřebováno 160 t pojiva, což představuje 500 oběhů JBS na formovacích linkách HWS. Sledovaná směs v průběhu testu nevykazovala výrazné změny fyzikálně – chemických vlastností JBS.

Byl zaznamenán mírný nárůst vlhkosti (o 0,3 %) spojený se snížením dávkování nového písku v důsledku výrazného zlepšení rozpadavosti směsi po odlití a menšímu ulpívání na odlitcích. Z hlediska spotřeby surovin byl také zjištěn pokles spotřeby pojiva na 1 t vyráběných odlitků (z původních 14 – 15 kg na 13 – 15 kg) v důsledku stabilizace obsahu aktivního bentonitu. Vaznost v tlaku dosahovala mírného rozptylu (150 – 170 kPa), ale ve všech případech byla vyšší než technologické minimum (150 kPa) .

Přestože ztráta žíháním vykazovala v průběhu experimentu rostoucí tendenci (nárůst z 3,2 % na 3,4 – 3,7 %), obsah pyrolýzního uhlíku se dlouhodobě pohyboval kolem meze detekce (0,1 % dle BINDERNAGEL). Povrchová kvalita vyráběného sortimentu odlitků (kanálová litina) nedoznala výrazných změn.

Nejvýraznější změna dosažená během průmyslové aplikace pojiva Keribent „Impuls“ byla v oblasti organických emisí uvolňovaných formou během tuhnutí a chladnutí odlitku. Kromě sledovaného parametru BTEX (pokles až o 74,5 %) byl výrazně snížen podíl styrenu. Při použití původního pojiva byla v pyrolýzním plynu detekována koncentrace styrenu 30,7 mg/m³. Použitím kompozitního pojiva Keribent „Impuls“ byl obsah styrenu snížen až na nulové hodnoty. V případě odpadní směsi byl obsah emisí BTEX snížen, i když pokles nebyl tak výrazný (pokles o 6,8 %).

9 ZÁVĚR

Předložená disertační práce se zabývá snížením hygienické a ekologické zátěže slévárenské výroby odlitků z grafitizujících slitin železa, šedé a tvárné litiny, odlévaných do bentonitem pojených formovacích směsí; částečnou nebo úplnou substitucí původních nosičů pyrolýzního uhlíku nebo využitím fyzikálně – chemických dějů, které probíhají ve formě během chladnutí a tuhnutí odlitků. Výsledkem jsou pak kompozitní (směsné) materiály, zejména bentonitová pojiva, aplikovatelná v jednotných bentonitových směších.

V rámci řešení disertační práce byla použita a studována řada materiálů, které lze rozdělit na základě fyzikálně – chemických vlastností do několika skupin. První skupinou jsou různé uhlíkaté materiály, které by měly představovat „ekologičtější“ suroviny než černé uhlí (standard). Další kategorii tvoří tzv. „procesní“ a „mrtvý“ uhlík, které splňují exaktní funkci při tvorbě hladkého povrchu odlitku a nejsou zdrojem organických emisí.

Poslední třídou jsou suroviny „neuhelnatého“ charakteru – polysacharidy a hlinitokřemičitany. V obou případech bylo zamýšleno využít jejich jedinečné struktury a fyzikálně – chemických vlastností.

V rozsahu laboratorních experimentů byly provedeny pyrolýzy surovin, potenciálních nosičů PC, experimenty sorpce par benzenu při zvýšené teplotě (60 °C) vybranými materiály a stanovení PC dle I. BINDERNAGEL.

Veškeré studované suroviny vykazovaly výrazně nižší objem organických emisí BTEX než standard (černé uhlí). Výsledkem bylo potvrzení dvojího účinku L – aditiva, který může být na rozhraní forma – kov zdrojem PC (množství vyloučeného PC odpovídá méně kvalitním českým uhlím) a ve vzdálenějším objemu formy funguje jako sorpční činitel (podobně jako bentonit). Výborné sorpční vlastnosti potvrdil i zeolit.

Na základě laboratorních experimentů byla navržena řada bentonitových pojiv, které byly dále testovány v poloprovozních zkouškách. Skladba pojiva, resp. JBS vycházela z předpokladu, že obsah pojiva ve směsi by se měl pohybovat v rozmezí 7 – 10 hm.d. (technologický standard) a koncentrace vyloučeného PC by se měla pohybovat v rozmezí 0,2 – 0,4 %.

Poloprovozní experimenty lze rozdělit na dvě základní části. V první polovině experimentů byla hledána optimální koncentrace jednotlivých materiálů v JBS a vliv jejich přídavku na fyzikálně – chemické vlastnosti JBS (mechanické pevnosti aj.). Následně byly

provedeny licí zkoušky s důrazem na povrchovou kvalitu odlitku a množství uvolněných organických emisí BTEX.

V průběhu stanovení vlivu jednotlivých surovin na vlastnosti JBS byl obsah vlhkosti řízen na základě konstantní spěchovatelnosti ($47 \pm 2 \%$). Bylo zjištěno, že ani totální substituce standardu směsí uhlíkatých materiálů (majoritní podíl tvoří L – aditivum) nepřináší výrazné zhoršení fyzikálně – chemických vlastností JBS.

Na rozdíl od grafitu byl potvrzen teoretický předpoklad použití „mrtvého“ uhlíku, který nesnižuje mechanické vlastnosti směsi, naopak zvyšuje podíl PC ve směsi, podporuje oolitizaci zrn ostřiva a není zdrojem emisí BTEX.

Přítomnost neuhlíkatých přísad je spojena s nárůstem vlhkosti a to zejména při použití derivátů celulózy. Přídavek celulózy se projevil zejména snížením eroze směsi a v některých případech nulovým otěrem. Naopak přítomnost hlinitokřemičitanů zvyšuje mechanické pevnosti JBS v takové míře, že může být snížen i podíl bentonitu ve směsi. Obdobně jako pro JBS s přítomností „mrtvého“ uhlíku i JBS se zeolity mají dlouhou „životnost“ (déle než 120 min) a nejsou „krátké“.

Tepelné namáhání formy bylo během poloprovozních zkoušek intenzivní (poměr forma/kov = 4,33), odlévala se šedá litina EN GLJ 200 s teplotou lití $1360 \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Úplná substituce černého uhlí L – aditivem vedla ke snížení emisí BTEX v pyrolýzním plynu (o 74 %), což odpovídá rozdílu objemu BTEX uvolněného během pyrolýzních experimentů čistých uhlíkatých přísad.

Jakýkoliv stupeň substituce původního nosiče PC (černého uhlí) v průběhu poloprovozních zkoušek vedl k poklesu organických exhalací BTEX jak v pyrolýzním plynu (o 35 %) tak i ve formovací směsi (až 70 %). Majoritní podíl emisí BTEX tvořil benzen, naopak nejnižší koncentrace byly detekovány pro ethylbenzen.

Teoretické předpokady zvýšení účinnosti fyzikálně – chemických dějů probíhajících během tuhnutí a chladnutí odlitku ve formě (sorpční pochody) byly splněny. Byl dosažen výrazný pokles emisí (74 %) celkového organického uhlíku (TOC) v pyrolýzním plynu formy se směsným pojivem (bentonit + zeolit).

Na straně druhé nebyl v pyrolýzním plynu zaznamenán pokles emisí BTEX, i v „odpadní“ formovací směsi byly koncentrace BTEX obdobné. Z toho lze usoudit, že zeolity v JBS snižují emise organických sloučenin; pro snížení úzkého souboru organických

sloučenin (BTEX) je nutné pečlivě zvolit daný materiál ze široké nabídky zeolitů (volba specifického zeolitu).

Přídavek celulózy a jejich derivátů do JBS byl studován okrajově. Byl použit jediný derivát celulózy, o jediné koncentraci dané zkušenostmi z laboratorních experimentů. Pro objektivní posouzení vhodnosti využití tohoto materiálu jako doplňku pro nosiče PC JBS by bylo vhodné provést komplexní studii použití celulózy a jejich různých derivátů, která by obsahově vystačila na samostatnou výzkumnou práci.

Výchozím kritériem pro stanovení povrchové kvality odlitků je obsah vyloučeného pyrolýzního uhlíku. Náhrada černého uhlí L – aditivem doplněného o další suroviny („mrtvý“ uhlík aj.) v koncentračním rozmezí černého uhlí 100 – 0 % nepřinesla výrazné snížení objemu vyloučeného PC a tím ani povrchové kvality odlitků.

Na základě výsledků poloprovozních experimentů byl navržen a v průmyslové praxi aplikován nový nosič PC SIMIX 20S (obchodní značka) a kompozitní bentonitové pojivo Keribent „Impuls“ (pracovní název). JBS s těmito přísadami vykazovaly během průmyslové aplikace dobré fyzikálně – chemické vlastnosti při souběžném zachování povrchové kvality.

V případě aplikace nosiče PC SIMIX 20S byl proveden test ekotoxicity „odpadní“ formovací směsi dle vyhlášky MŽP č. 294/2005 Sb. „Slévárenský recyklát“ v 75 % testů vykazoval výrazně nižší hodnoty, než jsou stanovené limitní hodnoty toxicity.

V rámci průmyslové zkoušky kompozitního bentonitového pojiva byla provedena analýza pracovního prostředí nad lící linkou, vytloukacím roštu a v „odpadní“ formovací směsi. Ve všech případech bylo dosaženo výrazného snížení koncentrace BTEX; nejvyšší úbytek BTEX byl zjištěn v pyrolýzním plynu uvolněném formou krátce po odlití. Obě zkoušky ekologické zátěže reálné výroby byly provedeny nezávislými subjekty.

Veškeré suroviny, které tvoří základ navržených a testovaných kompozitních bentonitových pojiv, byly vybrány tak, aby výsledná cena jednotné bentonitové směsi odpovídala pořizovacím nákladům stávajících bentonitem pojených směsí.

DOPORUČENÁ LITERATURA

- 1 TILCH, W. Požadavky na bentonitové formovací směsi pro inovované postupy formování a lití. *Slévárství*, 2000, No. 2– 3, pp. 84 – 89
- 2 JELÍNEK, P. *Pojivové soustavy slévárenských formovacích směsí*. 1. vydání, Ostrava, 2004. 241 s. ISBN 80–239–2188–6
- 3 HRAZDÍRA, D: *Redukce množství těkavých organických sloučenin v bentonitových směsích užitím pokročilých oxidačních procesů*. Brno 2008. Disertační práce na Fakultě strojní Vysokého učení technického v Brně,
- 4 BEŇO, J. *Sledování produktů pyrolýzy uhlíkatých aditiv bentonitových směsí*. Ostrava, 2006. Diplomová práce na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava
- 5 BÍLKOVÁ, L. *Pasivace montmorilonitických jílů po interakci s pyrolýzními produkty uhlíkatých látek*. Ostrava, 2001. Disertační práce na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava
- 6 TILCH, W., FLEMMING, E. Vliv kvality bentonitu na výskyt vad způsobených formovacích směsí u moderních metod formování na syrovo. *Slévárství*, 1989, Vol. 37, No. 1, pp. 25 – 29
- 7 MIKŠOVSKÝ, F. et. al. Uhlíkaté přísady bentonitových směsí, jejich účinnost a dopady na hygienu a ekologii. *Slévárství* 2007. Vol. 55, No. 11–12, pp. 529 –534 ISSN 47 325,
- 8 ELBEL, T. et. al. *Vady odlitků ze slitin železa : (klasifikace, příčiny a prevence)*. 1. vydání, Brno, Matecs 1992, 333 s.
- 9 SLOVÁK, S., RUSÍN, K. *Teorie slévání*. 1. vydání, Praha, SNTL, 1990, 232 s.
- 10 JELÍNEK, P. *Disperzní soustavy slévárenských formovacích směsí (Ostřiva)*. 1. vydání, Ostrava, 2000. 138 s. ISBN 80–238–6118–2
- 11 WEISS, Z., KUŽVART, M. *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití*. Praha, Karolinum 2005, 281 s. ISBN 80–246–0868–5
- 12 NEWMAN, A. C. D. *Chemistry of clays and Clay minerals. Mineralogical society monograph* No. 6 1. vydání, John Wiley & Sons, 1987, ISSN 0144–1485
- 13 GRIM, R., E., KULBICKI, G. Montmorillonite: High temperaure reactions and Classifications. *The Am. Mineralogist.*, 1961, p. 1329 – 1639
- 14 ČÍČEL, B. et. al. *Mineralógia a kryštalochémia ílov*. 1. vydání, Bratislava: VEDA, 1981. 257 s.

- 15 BROWN, A. Tříděné uhlíkaté přísady. *Slévárenství*, 2005, Vol. 53, No. 11 – 12, pp. 513 – 515
- 16 JELÍNEK, P., BEŇO, J. New Generation of composite bentonite agents. In *International 48th Foundry Conference*, Portorož 2008, Slovinsko. p. 5 ISSN 1318–9123
- 17 KLEIMANN, W. Einfluß von Prozeßkohlenstoff auf die Fließ- und Verdichtungseigenschaften von bentonitgebundenen Formstoffen. *Giesserei*, 1998. Vol. 85, No. 1, pp. 87 – 89
- 18 KŘÍSTEK, J., BAIER, D. Problematika používání uhlíkatých přísad do formovacích směsí. *Slévárenství*, 1998, Vol. 46, No. 11 – 12, pp. 436 – 439
- 19 NEMETSCHKE, Th., OTTE M. U. *Brennstoff – Chemie*, 1960, Vol. 41, No.6, pp.161–165
- 20 KOLORZ, A., LÖHBERG, K. *Giesserei techn. Wiss. Beihefte*, 1964, Vol. 15, No. 4, pp. 729 – 730
- 21 BINDERNAGEL, I. et al. *Giesserei*, 1974, Vol. 61, No. 8, pp. 190 – 197.
- 22 STANBRIDGE, R., P. The replacement of seacoal in iron foundry Molding sands, *AFS Transaction*.1974, Vol. 82, pp. 169 – 180
- 23 SUN, W., LITTLETON, H., E. Real – Time X – Ray study on Formation of Lustrous Carbon in Lost Foam Iron Castings. *AFS Transaction*, 2006, Vol. 114, pp. 1001 – 1008
- 24 YOUNG, T., GOODRICH, G. Cause and control of lustrous carbon defects in Iron Castings. *Modern Casting*, 1995, Vol. 85, No.2., pp. 57
- 25 JELÍNEK, P., BUCHTELE, J. Lustrous carbon and pyrolysis of carbonaceous additives to bentonite sands. In *66th World Foundry Congress*, 2004, Istanbul. Vol. 1, pp. 455–467
- 26 LAFAY, V. S., CRANDELL, G. The Addition of Celulose to Molding Sand When reudcing Seacoal for emission reduction during pouring, cooling and shakeout. *AFS Transaction*, 2007, Vol. 115, pp. 805 –811
- 27 LANE, A. M. et al. Understanding Metal Penetration in Green Sand: Cast Iron. *Modern Casting*. October 1996, pp. 54 – 55
- 28 STANDBRIDGE, R.P. The replacement of Seacoal in Iron Foundry Molding Sands. *AFS Transaction*, 1974, Vol. 82, pp. 169 –180
- 29 Vyhláška č. 294/2005 Sb., Vyhláška Ministerstva ŽP o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady. Praha Ministerstvo ŽP ČR, 2009, dostupný z

- <<http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/96f060c6a3d87823c125708f00317b16?OpenDocument>>
- 30 CHAMRÁD, J. Odpady při výrobě odlitků ve slévárnách ČR. *Slévárství*, 1995, Vol. 43, No. 1, pp. 13 – 16
- 31 LAFAY, V. S Green Sand without Seacoal. *AFS Transactions*. 2004, Vol. 112, pp. 671 – 681
- 32 WANG, Y., et. al. Evaluation of Volatile hydrocarbon emission characteristics of Carbonaceous Additives in Green sand Foundries. *Environmental Science Technology*, 2007. Vol. 41, pp. 2957–296
- 33 HUNTER, P., OYAM, S. T. *Control of VOC emissions*. 1. vydání, New York, John Wiley & Sons, 2000
- 34 Zákon 86/2002 Sb. Zákon o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší) ve znění pozdějších předpisů. Praha: Ministerstvo ŽP ČR 2009. Dostupné z
<<http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/354aa3c45fd4eb2cc12570280034a881?OpenDocument>>
- 35 Vyhláška č. 356/2002 Sb., Vyhláška Ministerstva ŽP, kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování, ve znění vyhlášky 363/2006 Sb., a vyhlášky č. 570/2006 Sb. Praha: Ministerstvo ŽP ČR 2009
- 36 Vyhláška č. 205/2009 Sb., Vyhláška Ministerstva ŽP, o zjišťování emisí ze stacionárních zdrojů a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší, Praha: Ministerstvo ŽP ČR, 2009, dostupný z
<<http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/f91856a80bc1a55bc12576270027caf2?OpenDocument>>
- 37 NOLLET, L., M., L. Chromatographic Analysis of the Environment. Chromatographic Science Series, Vol. 83. 3. vydání, Londýn, CRC PressBook, 2006 ISBN 0–8247–2629–4
- 38 Integrovaný registr znečišťování IRZ Ministerstva ŽP ČR, dostupný z
<http://www.irz.cz/latky/nemethanove_tekave_o>
- 39 KOPPMANN, R. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, 1. vydání, Oxford, Blackwell Publishing, 500 s. ISBN 978–1–4051–3115–5

- 40 TICHÝ, M. *Toxikologie pro chemiky*. 1.vydání, Praha, Karolinum, 1998, 90 s. ISBN 80-7184-625-2
- 41 BALOG, K., TUREKOVÁ, I. *Priemyselna toxikológia*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2005. 160 s. ISBN 80-227-2337-1.
- 42 Nařízení vlády č. 178/2001 Sb., Nařízení Ministerstva zdravotnictví, kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci, Praha. Ministerstvo zdravotnictví ČR 2009
- 43 Vyhláška č.381/2001 Sb., Vyhláška Ministerstva ŽP, kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů (Katalog odpadů), Praha, Ministerstvo ŽP ČR, 2009, dostupný z: <<http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/744b4ecf4745be95c12570060044610a?OpenDocument>>
- 44 Vyhláška č.383/2001 Sb., Vyhláška Ministerstva ŽP o podrobnostech nakládání s odpady, Praha, Ministerstvo ŽP ČR, 2009, dostupný z<<http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/d8ba26756f2f18b5c1257561003d1242?OpenDocument>>
- 45 Zákon č.185/2001 Sb., Zákon Ministerstva ŽP o odpadech a o změně některých dalších zákonů (úplné znění), Praha, Ministerstvo ŽP ČR, 2009, dostupný z <<http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/8fc3e5c15334ab9dc125727b00339581?OpenDocument>>
- 46 EMINGER, S. Základní ekologické aspekty slévárenství. *Slévárenství*, 2005, Vol. 53, No. 2–3, pp. 93–94
- 47 LA FAY, V. S. et al. Evaluating emission characteristics of Seacoal and Seacoal supplements using advanced analytical techniques. *AFS Transactions*. 2000, Vol. 108 pp. 713 – 718
- 48 LA FAY, V. S. et al. Carbonaceous additives and emissions of benzene during metal casting process. *AFS Transactions*. 1998, Vol. 106, pp. 293 – 299
- 49 LA FAY, V. S. et al. Inside gained into green sand's benzene emissions. *Modern casting*, 1998, pp. 58–60
- 50 THIEL, G. et al Effect of using causticized lignite as a Seacoal replacement on mold gas emissions. *AFS Transactions*. 2005, Vol. 113, pp. 471 – 484
- 51 LAFAY, V. S., CRANDELL, G. The Addition of Celulose to Molding Sand When reducing Seacoal for emission reduction during pouring, cooling and shakeout. *AFS Transaction*, 2007, Vol. 115, pp. 805 –811

- 52 LA FAY, V. S. et al. Green sand without Seacoal. *AFS Transactions*. 2004, Vol. 112 pp. 671 – 684
- 53 PODOBED, O. et al. Der neue Bentonit MAKROBOND. *Giesserei Praxis*. 2007, No. 9, pp. 54 – 356
- 54 LA FAY, V. S. et al. Grünsand ohne Steinkohlezusatz. *Giesserei Praxis*. 2007, No. 1–2, pp. 29 – 34
- 55 SCOTT, W. D. Foundry air contaminants from green sand molds. *American Industrial Hygiene Association Journal*, June 1976, pp. 335 –344
- 56 BAIER, J. Patentschriff (GER), DE 3704726 C2 (1987)
- 57 DEMPSEY, T. S. et. al. Underastanding Properties of Carbonaceous Additives and their potential to emit benzene. *AFS Transaction*, 1997, Vol. 105, pp. 109–117
- 58 MAKOV, V. A., MAMAJEV, K. V. Vlijanije ultradispersnovo pyreugleroda na protivoprigarnyje svojstva pěščano–smoljanoj směši. *Litějnoje prizvodstvo*, 2002. No. 9, pp. 22 – 23
- 59 LEBŠIN, A.A., SEREBJAKOV, A. A. O sypučich protivoprigarnych ughlerodsoděrža – ščich materialach. *Litějnoje proizvodstvo*, 2007. No. 1, pp. 32 – 34
- 60 KVAŠA, F.S, TUMANOVA, L.P. Sovremennyye uglevodsoděržaščie protivoprigarnyje materialy dlja pěščano–glinistych formovočnych směsej. *Litějnoje proizvodstvo*, 2003. No. 10, pp. 26 – 29
- 61 LA FAY, V. S. et al. Significant reduction in emission characteristics of the Green sand process. *AFS Transactions*. 2005, Vol. 113, pp. 997 – 1006
- 62 LAFAY, V.S. Drifting Away from seacoal. *Modern Casting*, december 2004, pp.28 – 30
- 63 Studijní opory Západočeské univerzity Plzni, 2009, dostupný z <<http://tzs.kmm.zcu.cz/TZSprcelk.pdf>>
- 64 JIRÁSEK, J., VAVRO, M. *Nerostné suroviny a jejich využití*. Projekt FRVŠ č.18/2007, ISBN 978–80–248–1378–3, dostupný z <<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/>>
- 65 OUMI, Y et al. Atomic processes in the thermal destruction of zeolites as investigated by molecular dynamics and computer graphics. *Catalysis Today*, 1995, Vol. 23, pp. 417 – 423, ISSN: 0920–5861
- 66 KUČEŘÍK, J. *Study on lignite humic acids*, disertační práce na Fakultě chemické, Vysokého Učení Technického v Brně, 2003
- 67 PEKAŘ, M., KLUČÁKOVÁ, M. Alternativní, neenergetické aplikace lignitu. *Chemické*

- suroviny*.2003, No. 1, V. 13, pp. 8 – 10
- 68 HUBÁČEK, J. et. al. *Chemie uhlí*. SNTL, SVTL, Praha, Bratislava, 1962, 472 s.
 - 69 ROUBÍČEK, V., BUCHTELE, J. *Chemie uhlí a jeho využití*. Technické centrum Ostrava, 1996, 213 s. ISBN 80–7078–406–7
 - 70 MIKULÁŠKOVÁ, B. et. al. Lignit–struktura, vlastnosti a použití. *Chemické listy*, , 1997, V. 91 pp. 160 – 168
 - 71 SKOKANOVÁ, M., DERCOVÁ, K. Humnové kyseliny, původ a struktura. *Chemické listy*. 2008, V. 102, pp. 262 –268
 - 72 VESELÁ et. al. Struktura a vlastnosti přírodních humnových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy*, 2005. Vol. 99, pp. 711 – 717
 - 73 Studijní opory: California State Polytechnic University, Pomona, Geological science, dostupný z <http://geology.csupomona.edu/>
 - 74 JANÍK, M. Výroba průmyslových sazí z dehtárenských surovin v Československu. *Chemické listy*, 1999, Vol. 93, pp. 794 – 799
 - 75 Oficiální stránky fy. CS CABOT Valašské Meziříčí, 2009, dostupný z <www.cabot.cz>
 - 76 KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V. DALIBOR, V. *Úvod do studia materiálů*. 1. vydání, 2005 VŠCHT, Praha,s. 190 stran , ISBN 80–7080–568–4
 - 77 VODRÁŽKA, Z. *Biochemie*. 2. opr. Vyání, Academia, Praha, 1996, 191 s. ISBN 80–200–0600–1
 - 78 ČERVINKA, O. *Organická chemie*. 3. vydání, SNTl, Praha, 1986, 791 s.
 - 79 MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vydání, Sobotáles, Praha, 2000, 537 s.
 - 80 YANG, H. et al. Characteristic of hemicelulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, Vol. 86, 2007, pp.1781–1788
 - 81 Li, S. et al. Real–time evolved gas analysis by FTIR Metod: an experimental study of cellulose pyrolysis. *Fuel*, Vol. 80, 2001, pp. 1809–1817
 - 82 BANYASZ, J.J., et al. Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis, *Fuel*, Vol. 80, 2001, pp. 1757–1763
 - 83 SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, No.3, 1982, pp. 283–305
 - 84 FISHER, T. et al. Pyrolysis behavior and kinetice of biomass derived materials, *Journal of Analytical and applied Pyrolysis*, Vol. 62, 2002, pp. 331–349

- 85 LAFAY, V. S. The Addition of Celulose to Molding sand When reducing seacoal for Emission Reduction dutiny Pouring, Cooling and Shakeout, *AFS Transaction*, 2007, Vol. 115, pp. 805–811
- 86 LAICHMAN, L. et al deriváty celulózy jako pojiva slévárenských formovacích směsí – I. část. *Slévárenství*, 2009 Vol. 57, No. 1 – 2, pp. 12 – 14
- 87 Studijní opory „Zeolity“, 2009, dostupný z <<http://zeolity.brych.cz/>>
- 88 BERGAYA, F. et al. *Handbook of clay science*. 1. vydání, Elsevier, Amsterdam, 2006. ISBN–13: 978–0–08–044183–2
- 89 Zeocem, a. s., Bystré, SR, oficiální webové stránky, 2009, dostupný z <www.zeocem.sk>
- 90 CIAHOTNÝ, K. Odhad adsorpčních schopností aktivních uhlí. *Chemický průmysl*, 1996, No.6, pp. 20–22
- 91 Kolektiv autorů, *Zkoušení formovacích a jádrových směsí, Metody a postupy*. 2006, Formservis, Brno
- 92 KUMAR, A., VIDEN, I. Volatile Organic Compounds: Sampling Metod and Their Worldwide profile in Ambient Air, *Environ. Moni. Assess.* 2007, Vol. 131, pp. 301–321
- 93 US EPA 5000: Sample preparation for VOCs, dostupný z <<http://www.epa.gov>>
- 94 US EPA 0031: Sampling method for VOCs (SMVOC) dostupný z <<http://www.epa.gov>>
- 95 US EPA 8260C: VOCs by GC/MS dostupný z <http://www.epa.gov>
- 96 HARPER, M. Sorbent trapping of VOCs from air. *Journal of Chromatography A*. 2000, Vol. 885, pp. 129–151
- 97 CAMEL, V., CAUDE, M. Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. *Journal of Chromatography A*. 1995, Vol. 710, pp. 3–19
- 98 NIOSH 1501: Hydrocarbons, Aromatic dostupný z <<http://www.cdc.gov/NIOSH>>
- 99 LAFAY, V., NELTNER, S. Understanding Emissions in Green Sand Molding. Hill and Griffith Company. 2002. dostupný z <<http://www.afsinc.org/pdfs/Emissions.pdf>>
- 100 US EPA 5035: Closed–system Purge–and–Trap and extracton for Volatile Organics in Soil and Waste Symplex, dostupný z <<http://www.epa.gov>>
- 101 US EPA 8260C: Volatile organic compounds by GC/MS dostupný z <<http://www.epa.gov>>
- 102 ČSN 01 4456 Drsnost povrchu odlitků

- 103 JELÍNEK, P. et. al. Vývoj kompozitních bentonitových pojiv nové generace. In „*XIII. Prezentace výrobků a služeb pro slévárství.*“ 22. – 23. 2009 Svinčice, s. 2 – 8. ISBN 978–80–254–5072–7

VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST KE STUDOVANÉMU TÉMATU

V rámci studované problematiky byly publikovány následující příspěvky:

- 1 MIKŠOVSKÝ, F., JELÍNEK, P., KLIKA, Z., BEŇO, J. Uhlíkaté přísady bentonitových směsí, jejich účinnost a dopady na hygienu.. In *Sborník přednášek přednesených na 10. prezentace výrobků a služeb pro slévárenství*. 2006, Most, p. 22 – 31
- 2 BEŇO, J. Study of Pyrolysis Products of Carbon Additives of Bentonite Mixture. In *Den doktorandů FMFI, VŠB-TU Ostrava*, 2006, pp. 24-25 ISBN 80-248-1242-8
- 3 MIKŠOVSKÝ, F., JELÍNEK, P., KLIKA, Z., BEŇO, J. Uhlíkaté přísady bentonitových směsí, jejich účinnost a dopady na hygienu a ekologii. *Slévárenství* 2007. Vol. 55, No. 11-12, pp.529 -534 ISSN 47 325,
- 4 BEŇO, J. Determination of processes in foundry moulds, Condensing zone of water. In *Den doktorandů FMFI, VŠB-TU Ostrava*, 2007, pp. 15-16 ISBN 987-80-248-1675-3
- 5 JELÍNEK, P., BEŇO, J. Morphological forms of carbon and their utilizations at formation of iron casting surfaces. *Archives of Foundry Engineering Polish Academy of Science*, April - June 2008. Vol. 8, No. 2, pp. 67 – 70, ISSN 1897-3310
- 6 JELÍNEK, P., BEŇO, J. New Generation of Composite Bentonite Agents. In *International 48th Foundry Conference*, Portorož 2008, Slovinsko. p. 51 ISSN 1318-9123
- 7 BEŇO, J. JELÍNEK, P. Vývoj nových kompozitních pojiv bentonitových směsí. In *12. prezentace výrobků a služeb pro slévárenství*, 2008, Most. p. 11-16, ISBN 978-80-254-2556-5
- 8 BEŇO, J. Influence of modification of composition of bentonite mixtures on final casting quality. In *Den doktorandů FMFI, VŠB-TU Ostrava*, 2008, pp. 9-10 ISBN 987-80-248-1907-5
- 9 JELÍNEK, P., BEŇO, J. Pyrolýzní a adsorpční procesy uhlíkatých aditiv v bentonitových formách. In *Sborník vědeckých prací VŠB-TU Ostrava, řada hutnická*. Spolupráce 2009, Luhačovice. 2009, Vol.LII, No. 2 pp. 121-129 ISSN 0474-8484
- 10 BEŇO, J., JELÍNEK, P., PLACHÁ, D. Carbonaceous additives of green sand systems. In *Proceedings of International Doctoral Seminar 2009*, Smolenice, Slovensko, 2009, pp. 26 -32, DVD, ISBN 978 – 80 -8096-088-9
- 11 BEŇO, J., JELÍNEK, P. Solution of negative impacts of pyrolysis of carbonaceous additives to bentonite mixtures. In *International PhD Foundry Conference of World Technical Forum 2009*, Brno, 2009, DVD, ISBN 978 – 80 – 214 – 3871 – 2

- 12 BEŇO, J., JELÍNEK, P., MIKŠOVSKÝ, F. Ekologicky šetrná kompozitní bentonitová pojiva a jejich průmyslová aplikace. In *Technolog*, Spolupráce 2010, Tatranská Lomnica 27-30.4.2010, duben 2010, Vol. 2, pp. 5-10, ISSN 1337-8996
- 13 ADAMUS, P., ZÍTKO, V., ŠIMEČEK, V., BEŇO, J., SLÁMA A., Výsledky zkušebního provozu s novým českým bentonitem. *Slévárenství*, březen-duben 2010, Vol. LVIII, No. 3-4, pp. 106-107
- 14 JELÍNEK, P. BEŇO, J., MIKŠOVSKÝ, F. ŠIMEČEK, V., KÁŇOVÁ, Z., Vysoce koncentrované nosiče pyrolýzního uhlíku. In *Proceedings of 47th Foundry days*, 23.-24.6. 2010, Brno, ISBN 978-80-904020-6-5

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Struktura montmorillonitu	- 5 -
Obr. 2	Dvoustupňová pyrolýza C – přísad	- 8 -
Obr. 3	polokoks (nábrus)	- 10 -
Obr. 4	Lesklý uhlík	- 10 -
Obr. 5	Amorfní uhlík	- 10 -
Obr. 6	Strukturní jednotka černého uhlí (Wisersův model)	- 11 -
Obr. 7	Zdrojové suroviny	- 22 -
Obr. 8	Struktura grafitu	- 23 -
Obr. 9	DTA/TG L – aditiva	- 26 -
Obr. 10	Strukturní jednotky celulózy	- 28 -
Obr. 11	DTA/TG derivátu celulózy	- 29 -
Obr. 12	Struktura zeolitu	- 31 -
Obr. 13	Potenciál jednotlivých nosičů PC	- 35 -
Obr. 14	Adsorpční izotermy benzenu, Freundlichův model	- 37 -
Obr. 15	Adsorpční izotermy benzenu, Langmuirův model	- 37 -
Obr. 16	Měrný povrch tepelně namáhaných sorbentů	- 38 -
Obr. 17	Forma se zkušebním odlítkem	- 41 -
Obr. 18	Sorpční odběrové zařízení	- 42 -
Obr. 19	Umístění měřených bodů povrchu odlitku	- 43 -
Obr. 20	Fyzikálně – chemické vlastnosti JBS s rozdílným obsahem černého uhlí	- 46 -
Obr. 21	Vliv obsahu grafitu na vlastnosti JBS	- 47 -
Obr. 22	Přínos „mrtvého“ uhlíku v JBS	- 48 -
Obr. 23	Vliv přídavku celulózy na JBS	- 49 -
Obr. 24	Účinek zeolitu v JBS	- 50 -
Obr. 25	Účinek zeolitu v reálné JBS	- 51 -
Obr. 26	Pokles vlhkosti formovací směsi s přídavkem zeolitu v čase	- 51 -
Obr. 27	Tepelná expozice jader	- 54 -
Obr. 28	Objem org. emisí v pyrolýzním plynu v závislosti na složení JBS	- 57 -
Obr. 29	Vliv složení JBS na organické emise v „odpadní“ směsi	- 58 -
Obr. 30	Vliv složení nosiče PC na výtěžnost PC	- 59 -
Obr. 31	Vliv složení JBS na povrchovou kvalitu odlitků dle SVÚM	- 60 -

Obr. 32	Vliv složení JBS na povrchovou kvalitu odlitků dle Surf test 211	- 61 -
Obr. 33	Účinek SIMIX 20S na vlastnosti JBS	- 64 -
Obr. 34	Vliv C – přísad na povrchovou kvalitu odlitků	- 67 -
Obr. 35	Vyráběný sortiment odlitků Slévárna Kuřim, a.s.	- 70 -
Obr. 36	Obsah PC v JBS s přídavkem SIMIX 20S	- 71 -
Obr. 37	Vaznost v tlaku JBS s přísadou SIMIX 20S	- 72 -
Obr. 38	Pevnost v tahu v KZV bentonitové směsi s přísadou SIMIX 20S	- 72 -
Obr. 39	Ztráta žíháním v průběhu provozní zkoušky SIMIX 20S	- 73 -
Obr. 40	Výskyt vad odlitků za 1 – 5/2009, Slévárna Kuřim, a.s.	- 74 -
Obr. 41	Vývoj vad – „bublin“ v průběhu aplikace SIMIX 20S	- 74 -
Obr. 42	Vyráběný sortiment odlitků GiFF, a.s.	- 77 -
Obr. 43	Vaznost JBS, GiFF, a.s.	- 78 -
Obr. 44	Změna vlhkosti v průběhu experimentu, GiFF, a.s.	- 79 -
Obr. 45	Povrchová kvalita odlitků Keribent „Impuls“	- 79 -
Obr. 46	Obsah PC v JBS s pojivem Keribent Impuls	- 80 -

SEZNAM TABULEK

Tab. 1	Fyzikálně – chemické vlastnosti pevných produktů pyrolýzy	- 9 -
Tab. 2	Fyzikálně – chemické vlastnosti BTEX.....	- 14 -
Tab. 3	Hodnoty hygienických limitů BTEX.....	- 15 -
Tab. 4	Prvkové složení tuhých paliv	- 24 -
Tab. 5	Složení L – aditiva	- 25 -
Tab. 6	Pyrolýzní experimenty	- 33 -
Tab. 7	Tepelná expozice formy.....	- 54 -
Tab. 8	Průměrné složení šedé litiny	- 55 -
Tab. 9	Obsah organických exhalací v paroplynové fázi	- 56 -
Tab. 10	Obsah organických exhalací v odpadní směsi	- 57 -
Tab. 11	Výtěžnost LC vybraných nosičů PC	- 64 -
Tab. 12	Produkce BTEX vybraných přísad	- 65 -
Tab. 13	Ekologická charakteristika SIMIX 20S	- 65 -
Tab. 14	Ekologická charakteristika jádrových směsí.....	- 66 -
Tab. 15	Výsledky ekotoxicity JBS s přísadou SIMIX 20S.....	- 75 -
Tab. 16	Podmínky stanovení BTEX	- 81 -
Tab. 17	Objem organických emisí BTEX.....	- 81 -
Tab. 18	Objem emisí BTEX v „odpadní směsi“	- 82 -